ÜBER

DI- UND TRIACETYL-MESITYLEN, DEREN HOMOLOGE UND DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ALFRED HILDEBRANDT

AUS LAMSPRINGE (HANNOVER).

AGR. U. LANDBAT. BIBL.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1902.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

SEINEN LIEBEN ELTERN

AUS DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0061

Einleitung.

Alle Wasserstoffatome des Benzols sind durch Halogen zu ersetzen. Eine Substitution eines, zweier auch dreier Wasserstoffatome durch ein und dasselbe Halogen gelingt noch verhältnismässig leicht, während man nur auf Umwegen, d. h. nicht durch die direkte Einwirkung des Halogens auf Benzol, zu höher substituierten Derivaten gelangt.

Ähnlich den Halogenen verhält sich die Nitrogruppe. Leicht lassen sich zwei Nitrogruppen einführen, schwer die dritte. Die Substitution von mehr als drei Wasserstoffatomen im Benzol durch Nitrogruppen ist bisher noch nicht gelungen.[1]

Viel leichter substituierbar, beispielsweise durch die Nitrogruppe oder Halogen, wie das Benzol selbst, sind Derivate von ihm. So das Anilin und Phenol. Letzteres giebt schon in der Kälte mit Bromwasser Tribromphenol. Eine dreifache Substitution durch Brom gelingt ebenfalls noch leicht beim Anilin.

An Stelle der sechs Wasserstoffatome kann man in Benzol leicht organische Radikale wie Methyl, Äthyl etc. mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Synthese einführen. Ziehen wir als erstes Homologes des Benzols das Toluol in Betracht, so finden wir, wenn wir von den Substitutionen in der Seitenkette absehen, ein ähnliches

[1] Meyer und Jacobson. Org. Chemie II. Buch 155.

Verhalten bei dem verschiedenen Ersatz der Kernwasserstoffatome durch Substituenten. Es würde zu weit führen, noch andere Beispiele dieser Art heranzuziehen.

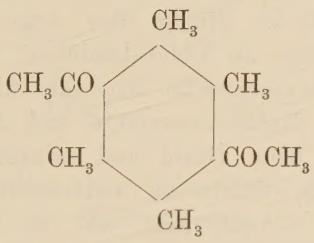
Gross ist der Einfluss, der von schon im Kern befindlichen Gruppen auf neu eintretende ausgeübt wird; oft wird der Eintritt eines neuen Substituenten gehindert, oft aber auch begünstigt. Dieser Einfluss kann sogar soweit führen, dass ein zuerst vorhandener Substituent durch das neu eingetretene Radikal weniger fest vom Kern gehalten wird und so derjenige ist, der durch Einwirkung von gewissen Reagentien leicht eliminiert wird. So ist Phenol schlecht nitrierbar. Die an sich recht beständige Phenolsulfosäure wird dagegen leicht nitriert. Bei dieser so entstandenen Nitrophenolsulfosäure erweist sich der Einfluss der Nitrogruppen als so bedeutend, dass nunmehr die Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit verdünnter Säure wieder abspaltbar wird.[1]

Wie ich schon kurz erläutert habe, lassen sich Wasserstoffatome des Benzols durch die verschiedensten Elemente und Radikale, mögen letztere positiver oder negativer Natur sein, leicht ersetzen. Dieses gelingt aber nur bei Alkylen, z. B. Methyl, Äthyl und Homologen, während nur ein Säurerest, sowohl aliphatischen wie auch aromatischen Ursprunges, in Benzol und Toluol bis jetzt hat eingeführt werden können.

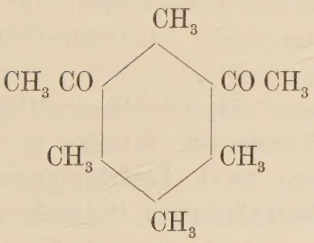
V. Meyer und sein Schüler Chr. Hartmann erreichten bei Einwirkung von Propionylchlorid und Aluminiumchlorid auf Durol den zweimaligen Eintritt genannten Säurerestes in den Kern.[2] Aber nur einmal gelang diese Reaktion, während bei weiteren Versuchen nur eine Acetylgruppe eingeführt werden konnte. Dieser auffallenden Thatsache auf den Grund zu kommen, war die Veranlassung zu zahlreichen Versuchen, welche etwas

[1] Meyer und Jacobson. Org. Chemie II. 390.
[2] Ber. 28. III. 3212.

eingehender hier erörtert werden sollen. Mit F. Baum wiederholte er die Versuche, die mit Chr. Hartmann begonnen waren und fand, dass es leicht ist, in Durol zwei Acetylgruppen einzuführen, wenn man die Friedel-Crafts'sche Synthese modifiziert. Er unterliess das sonst übliche längere Erhitzen der Reaktionsmasse, weil er beobachtete, dass durch dasselbe eine Acetylgruppe wieder abgespalten wird. So entstanden denn die Verbindungen:



Diacetyldurol, und:



Diacetylisodurol.

Bei dem Diacetylisodurol nahm V. Meyer an, es könnte eventuell, da die zweite Acetylgruppe zur ersten im Meta-Stellung treten muss, die Verdrängung einer Methylgruppe stattfinden, um sich die Para-Stellung zum ersten Acetyl anzueignen. Eine derartige Verdrängung ist ja bei der Chloraluminiumreaktion schon beobachtet worden. Nach Untersuchungen von Seymour liegt aber thatsächlich ein tetramethyliertes

m-Diacetylbenzol vor,[1] zur Klasse der 1,5 Diketone gehörend. Auch das homologe Diketon konnte leicht unter Anwendung von Propionylchlorid erhalten werden.

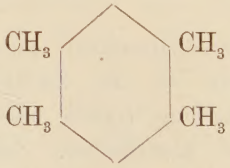
Eine Reihe von Versuchen brachte dann aber V. Meyer[2] auf eine andere Vorschrift zur Darstellung mono- und di-acetylierter Produkte.

Wie oben angegeben, liess er zuerst die Zeit der Erhitzung variieren, später aber die Menge des Aluminiumchlorides.

Zur Erreichung einer Diacetylverbindung schreibt er vor, die sechsfache Menge des angewandten Benzolkohlenwasserstoffes an Chloraluminium zu nehmen. Bei Herstellung monoacetylierter Produkte nimmt er dagegen gleiche Mengen Kohlenwasserstoff und Aluminiumchlorid.

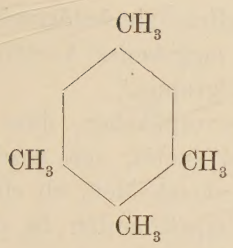
Was hier beim Durol und seinem Isomeren, dem Isodurol, gelang, führte zu entsprechenden Produkten beim Mesitylen. Auch hier war es V. Meyer, der mit seinem Schüler G. Pavia[3] zuerst das Diacetyl-1, 3, 5-Trimethylbenzol entweder durch direkte Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit der sechsfachen Menge Aluminiumchlorid oder durch Acetylierung von Acetomesitylen darstellte.

Vergleicht man die methylierten Benzole, von denen man Diacetylverbindungen erhielt, so findet man das Gemeinsame, dass zwei Acetylgruppen bei ihnen nur zwischen zwei Methylgruppen treten können.

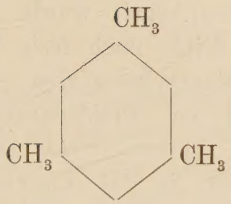


= Durol.

[1] Ber. 29, I. 848.
[2] Ber. 29, I. 847.
[3] Ber. 29, II. 1413.



= Isodurol.



= Mesitylen.

V. Meyer nahm daher hier schon an, dass die Nachbarschaft der beiden Methylgruppen die Einführung des zweiten Acetyls begünstigt. Auch das Verhalten der Xylole zog er in den Rahmen seiner Untersuchungen. Hierbei konstatierte er, dass sich m-Xylol ganz abweichend von o- und p-Xylol verhält.

Während es nie gelungen ist, mehr als eine Acetylgruppe nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren in Benzol, Toluol, o- und p-Xylol einzuführen, gab das m-Xylol ein Diketon, allerdings mit geringer Ausbeute.

Über die Möglichkeit einer zweifachen Acetylierung lässt sich V. Meyer wie folgt aus:

„Die zweifache Acetylierung verläuft dann glatt und nahezu quantitativ, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann; da, wo eine Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen treten kann, wo dies aber nach Konstitution des Kohlenwasserstoffes nicht notwendig der Fall sein muss, kann eine zweimalige Acetylierung jedoch nur in ganz beschränktem Masse eintreten.

Hiernach ermöglicht ein beiderseitig in Ortho-Stellung von Methylgruppen umgebenes Acetylradikal den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe."

Es sei noch hervorgehoben, dass die Diacetylierung ein bequemes Mittel bietet, um rasch und mit kleinen Substanzmengen zu entscheiden, ob ein drei- oder vierfach alkyliertes Benzol Substituenten in der Stellung 1, 3, 5 enthält oder nicht.

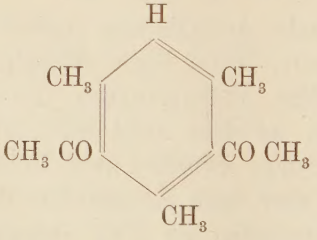
In nachstehender Arbeit wurde nun unter Anderem versucht, auch das dritte noch freie Wasserstoffatom des Phenylrestes im Diacetylmesitylen, im Diacetyl-1, 3, 5-Triäthylbenzol und im Dichloracetyl-Mesitylen durch einen Acetyl- bezw. Chloracetylrest zu ersetzen.

Es gelang nicht, in das Acetomesitylen eine Chloracetylgruppe einzuführen.

Wohl aber war es möglich, die Chloracetylgruppe ebenso und überall da einzuführen, woselbst V. Meyer Acetylgruppen substituiert hatte.

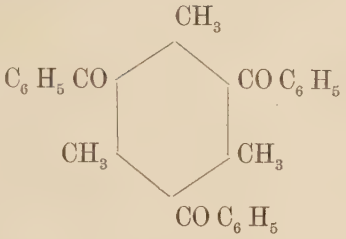
Nochmals sei betont, dass es sich bei allen Versuchen nur um Einführung der genannten Gruppen nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren handelte.

Eine dreifache Acetylierung ist doch keineswegs ausgeschlossen bei dem symmetrischen Trimethyl- und Triäthylbenzol; ja man könnte sogar annehmen, sie sei bedingt, denn es ist ein zu den Acetylgruppen in Meta-Stellung befindliches Wasserstoffatom noch frei.



Ein Triketon des Mesitylens mit drei gleichnamigen Resten ist schon seit einigen Jahren bekannt. Es

ist das von Louïse[1] zuerst dargestellte Mesityltriphenylketon,



welches von ihm aus Mesitylphenylketon $C_6H_2(CH_3)_3CO\,C_6H_5$ nach Friedel-Crafts bereitet wurde. Bei der Herstellung eines Diketons musste schon das Monoketon mit Benzoylchlorid auf 150° erhitzt werden; um aber das Triketon zu erhalten, wurde das Monoketon mit überschüssigem Säurechlorid, und wie stets unter Aluminiumchloridzusatz, schon auf 198° im Einschlussrohr erhitzt.

Ich habe bei meinen Versuchen genau nach den bekannten Angaben gearbeitet, allerdings auch des Öfteren die von Verley modifizierte Ausführung der Friedel-Crafts'schen Reaktion zu Hilfe genommen.

So glatt und einfach wie eine Diacetylierung bezw. Dichloracetylierung beim Mesitylen eintritt, so glatt gestaltete sich die Darstellung eines triacetylierten Produktes nicht. Erst durch eine Reihe von Versuchen musste festgestellt werden, welche Substituenten dafür am geeignetsten waren.

Die verschiedenen diesbezüglich von mir eingeschlagenen Wege sind kurz folgende:

1.) Liess ich Acetomesitylen auf Acetylbromid einwirken, einmal letzteres im Überschuss anwendend, dann

[1] Compt. rend. 98. 151—153 (21.) Januar.
98. 1440—1442 (9.) Juni.

unter Einfluss der Wasserbadtemperatur, bald länger bald kürzer das Gemisch reagieren,

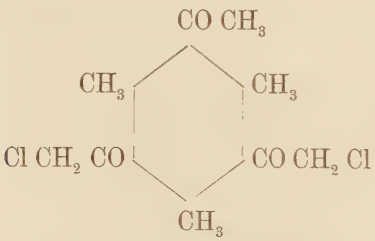
2.) liess ich auf Bisacetylmesitylen Chloracetylchlorid einwirken,

3.) nahm ich als Ausgangsketon Dichloracetylmesitylen und unterwarf es der Einwirkung von Chloracetylchlorid unter Wärmezufuhr,

4.) nahm ich statt Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel das höher siedende Nitrobenzol,

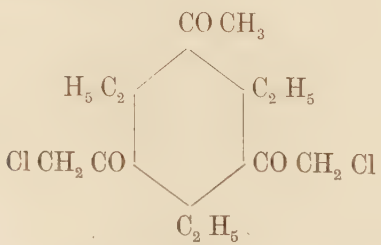
5.) liess ich die Chloraluminiummenge variieren.

Endlich gelangte ich durch Einwirkung gleicher Mengen Chloracetylchlorid und Acetomesitylen unter Vermittlung der dreifachen Menge Aluminiumchlorids in Schwefelkohlenstofflösung zum Ziele, zur Darstellung des:



Dichloracetyl-Acetyl-Mesitylens

und seines Homologen



Dichloracetyl-Acetyl-1,3,5-Triäthylbenzols.

Nie gelang es mir aber, drei gleichnamige Reste unter gleichen Bedingungen in die obengenannten symmetrisch alkylierten Benzolkohlenwasserstoffe einzuführen.

Die Ausführung der Versuche gebe ich eingehend im experimentellen Teile wieder.

Zur Charakterisierung dieses triacetylierten Kohlenwasserstoffes sollten Oxim und Hydrazon dargestellt werden; doch schon beim Dichloracetylmesitylen schlugen diesbezügliche Versuche fehl.

Die Oximbildung versuchte ich mit freiem, durch die berechnete Menge Soda aus salzsaurem Hydroxylamin in Freiheit gesetztem Hydroxylamin. Eine Einwirkung hoffte ich durch Kochen am Rückflusskühler und im Einschlussrohr, endlich auch bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichen. Zum Schluss versuchte ich noch zum Ziele zu gelangen nach der von Korten und Scholl angegebenen Methode zur Darstellung von Oximen.[1]

Bei dem Diacetylierungsprozesse hatten orthoständige Alkylgruppen den Eintritt der Reaktion hervorragend begünstigt, hier musste ich annehmen, dass sie, bezw. ihre Stellung, der Grund sei für das Fehlschlagen der Versuche. Diese Annahme findet sich in einer grossen Reihe von Arbeiten bestätigt, woselbst die betreffenden Chemiker auch stets ein negatives Verhalten der Carbonylgruppe beobachteten. So z. B. die Unmöglichkeit diorthosubstituierte Säuren direkt zu esterifizieren, desgleichen die Nicht- bezw. schwere Verseifbarkeit solcher auf andere Weise erhaltener Ester. Weiter sind solcher Art konstituierte Nitrile, Säureamide und -chloride nicht verseifbar.

Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Monobrommesitylen erhielt ich kein Dichloracetylderivat. Ähnliches beobachtet man bei Verwendung von Nitrokörpern der aromatischen Reihe bei der Friedel-Crafts'schen Synthese. Allerdings gelang es Gattermann, diese

[1] Ber. 34. 1901.

Reaktion auf einige solche Nitrokohlenwasserstoffe mit Erfolg auszudehnen. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering.[1]

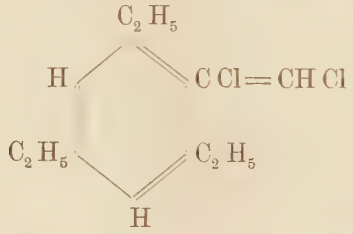
Was bei Benzol und Phenolen nicht gelingt, nämlich Einführung zweier Chloracetylgruppen, das gelang Johannssen[2] beim Anisol und Phenetol; er erhielt ein

Di-Chloracetyl-Anisol $C_6H_3(OCH_3)(CO\,CH_2\,Cl)_2$ und

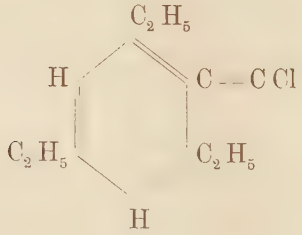
Di-Chloracetyl-Phenetol $C_6H_3(OC_2H_5)(CO\,CH_2\,Cl)_2$.

Einen negativen Einfluss der Chloracetylgruppe konnte ich beobachten beim Eintritt einer solchen in Monochloracetylmesitylen. Verhältnismässig glatt gelang es, aus dem letzgenannten Keton ein α, β-Dichlorstyrol, ein Chloracetylen und Acetylen darzustellen.[3] Analoge Produkte erhielt auch ich aus dem homologen Monochloracetyl-1,3,5-triäthylbenzol wie folgt:

Symmetrisches Triäthyl α, β-Dichlorstyrol



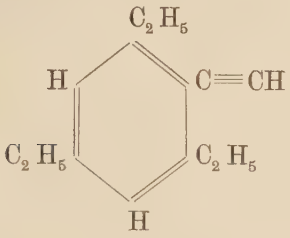
Symmetrisches Triäthylphenyl-Chloracetylen



und das

[1] Ber. 25. 3521.
[2] Inaug.-Diss. Rostock, 1898.
[3] Ber. 33. 3262 und 3263.

Symmetrische Triäthylphenyl-Acetylen



Bei dem Dichloracetylmesitylen und dem Dichloracetyl-1, 3, 5 triäthylbenzol zeigte sich aber eine gewisse Abweichung von den eben genannten Reaktionen. Die dem obigen Dichlorstyrol entsprechende Verbindung konnte noch erhalten werden mittels Phosphorpentachlorids und nachfolgender Destillation im Vakuum.

Die Reaktion verläuft wie folgt:

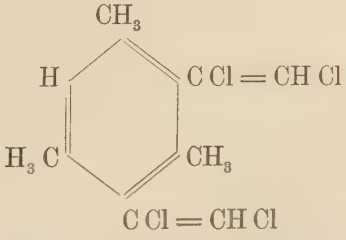
a) $R(CO\,CH_2\,Cl)_2 + 2\,P\,Cl_5 = R(C\,Cl_2\,.\,CH_2\,Cl_2) + 2\,P\,O\,Cl_3$

b) Destillation im Vakuum:

$$R(C\,Cl_2\,.\,CH_2\,Cl)_2 = R(C\,Cl = CH\,Cl)_2 + 2\,H\,Cl.$$

Aus letztgenannter Verbindung, einem

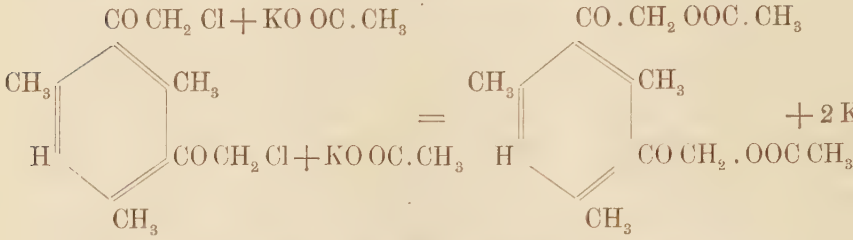
Bisdichloräthylenmesitylen



noch weiteres Halogen so abzuspalten, um zu einem Chloracetylen und endlich zu einem halogenfreien Acetylen zu kommen, war trotz der mannigfaltigsten Versuche unmöglich.

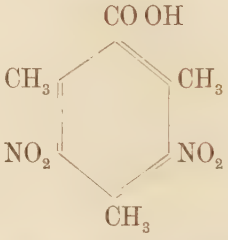
Auch bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf das Dichloracetylmesitylen in alkoholischer Lösung konnte die

Bildung eines Esters nicht konstatirt werden. Die Reaktion hätte wie folgt verlaufen müssen: [1]



Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt und beim Bromieren mit freiem Brom erhielt ich aus dem Dichloracetylmesitylen neue wohlcharakterisierte Verbindungen.

Bei, unter bestimmten Bedingungen vorgenommener Nitrierung, gelangte ich zu einer 1, 3, 5 - Trimethyl - Dinitrobenzoesäure



Einige gut krystallisierende Derivate, wie das Säurechlorid, Anilid und Phenylhydrazid, wurden hergestellt zur näheren Charakterisierung der Säure.

Die Bromierung durch freies Brom lieferte einen spezifisch schweren, prächtig krystallisierenden Körper mit fast 70 Prozent Gesamthalogengehalt. Es liegt die Möglichkeit hier vor, dass fünf Wasserstoffatome durch Brom substituiert sind oder aber, dass nur das dem Phenylrest angehörende Wasserstoffatom substituiert worden ist, während die restierenden vier Bromatome

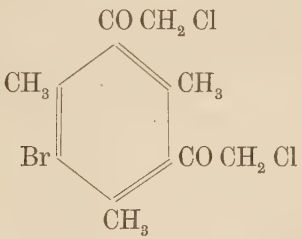
[1] Treutler, Inaug.-Diss. Rostock 1900.

vielleicht unter Aufhebung von zwei doppelten Bindungen an den Phenylrest getreten sind. Leider geben Analysen hierfür keinen Aufschluss, da sich fast gleich Moleküle gegenüberstehen.

	$C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$	⟶	$C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br_5$
Prozente	Kohlenstoff = 23,35	⟶	23,21
„	Wasserstoff = 1,34	⟶	1,92
„	Sauerstoff = 4,80	⟶	4,76
„	Chlor = 10,63	⟶	10,56
„	Brom = 59,88	⟶	59,52.

Zur näheren Untersuchung liess ich auf dieses Bromprodukt Phenylhydrazin einwirken und erhielt so eine Verbindung, die vier Bromatome verloren hatte, ein Bromatom aber noch enthielt.

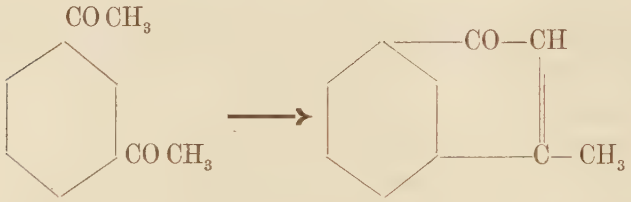
Die Chloracetylgruppen waren intakt geblieben, es hatte sich ein Dichloracetylmonobrommesitylen gebildet:



Diesen Körper müsste ich auch erhalten, wenn ich in Monobrommesitylen zwei Chloracetylgruppen einführte. Wohl erhielt ich hier gut krystallisierende Produkte, aber alle mit einem Bromgehalt von nur ca. 1 %, welche wenige Grade höher schmolzen wie das Dichloracetylmesitylen, allerdings nicht so glatt wie letztgenanntes. Hätte ich das gewünschte kernbromierte Diketon erhalten, so hätte ich beim nachherigen Bromieren wieder obigen Pentabromkörper erhalten müssen.

Zum Schluss hätte ich noch eine Beobachtung zu erwähnen, die ich machte, als ich statt der bisher von mir gebrauchten Säurechloride bezw. chlorierten Säure-

chloride die entsprechenden bromierten Säurebromide, besonders der Essig-, Propion- und Buttersäure zu den verschiedensten Versuchen anwandte. Die erhaltenen Produkte zeigten eine sehr lockere Bindung des Broms. Schon bei der Destillation im Vakuum erfolgte reichliche Bromwasserstoffabspaltung. Es entstanden so bromärmere Produkte, die jedenfalls mit den von Knoevenagel und Hagemann [1] untersuchten 1,5 Diketonen einiges gemeinsam haben. Letzterer beobachtete nämlich eine Ringschlussbildung durch Wasserabspaltung, etwa in folgendem Sinne:



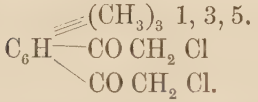
Die lockere Bindung des Broms in obigen Produkten zeigte sich auch darin, dass eine Behandlung mit alkoholischer Kalilauge leicht halogenfreie Substanzen lieferte.

Im experimentellen Teile sind die hierher gehörenden Versuche genauer beschrieben.

[1] Knoevenagel, Ber. 26, I. 1085. Hagemann, Ber. 26, I. 876.

Experimenteller Teil.

Dichloracetyl-Mesitylen.



Dieses Diketon wurde zuerst dargestellt von Victor Meyer[1] gelegentlich seiner Arbeiten über die Gesetzmässigkeiten der Mono- und Diacetylierung einiger Benzolhomologen, die ihre Substituenten in gewisser Stellung besitzen.

In der oben bezeichneten Abhandlung schreibt Victor Meyer über diese Verbindung nur, dass Mesitylen und Chloracetylchlorid, mit der sechsfachen Menge Aluminiumchlorid behandelt, nach den Versuchen von Frl. M. Breed ein gut krystallisierendes Diketon geben von der Formel: $C_6H(CH_3)_3(CO\,CH_2\,Cl)_2$.

Diese Reaktion der Diacetylierung von Mesitylen mit Hilfe der sechsfachen Menge Aluminiumchlorid benutzte V. Meyer zum Nachweis von Mesitylen in Gemischen, z. B. mit anderen alkylierten Benzolen.[2]

Angaben über Lösungsverhältnisse, Schmelzpunkt, Analysen des Dichloracetyl-Mesitylen finden sich nicht in den Litteraturangaben.

[1] Ber. 29, 2567.
[2] Ber. 29, 2831.

Da diese Verbindung für mich als Ausgangsprodukt dienen sollte, war es von Bedeutung, möglichst schnell zu einer reinen Substanz zu gelangen und die Ausbeute zu einer möglichst grossen zu machen. So habe ich denn bei der Darstellung genannten Ketons die Mengenverhältnisse der einzelnen Ingredientien, wie sie in V. Meyers Vorschrift angegeben sind, stets beibehalten, hingegen die Art der Darstellung verschiedenen Modifikationen unterworfen.

Letztere bestanden darin, dass ich ein Mal das fein gepulverte Aluminiumchlorid in die fertige Mischung der Flüssigkeiten allmählich eintrug, das andere Mal das Säurechlorid zuletzt eintrug, indem ich im luftverdünnten Raume operierte, d. h. die bei der Einwirkung frei werdende Halogenwasserstoffsäure durch Absaugen entfernte. Ferner habe ich versucht, ob es auf die Ausbeute von Einfluss ist, gegen Ende der Reaktion letztere durch äussere Wärmezufuhr zu unterstüzen, oder ob es ratsam ist, aus diesem oder jenem Grunde das Reaktionsprodukt sofort aufzuarbeiten, d. h. die Aluminiumdoppelverbindung durch Wasser zu zerlegen, oder aber dasselbe eine zeitlang vielleicht unter häufigem Umschütteln sich selbst noch zu überlassen.

Bei der Ausführung vorliegender Arbeit habe ich sehr oft Gelegenheit gehabt, teils bekannte, teils von mir zuerst dargestellte Ketone des öfteren wiederholt anfertigen zu müssen; hierbei habe ich stets obige Gesichtspunkte im Auge behalten und untersucht, wie weit die einzelnen vorteilhaft zur Bereitung der betreffenden Ketone nach der Friedel-Crafts'schen Synthese im allgemeinen verwendbar sind. Meine diesbezüglichen Erfahrungen werde ich bei den einzelnen Darstellungen genauer angeben.

Zur Bereitung des Dichloracetyl-Mesitylens verfuhr ich wie folgt: In einen starken, nicht zu enghalsigen Rundkolben wog ich 15 g Mesitylen und 180 g völlig

wasserfreien Schwefelkohlenstoff hinein. Dazu gab ich 90 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Nun wurde der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Die eine Bohrung enthielt einen Tropftrichter, durch die andere schob ich eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die zur Saugpumpe führte. Den Tropftrichter beschickte ich mit 45 g Chloracetylchlorid, welches mit etwas Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Selbstverständlich ist es, dass bei dieser und allen anderen Ketonbereitungen nach der Friedel-Crafts'schen Synthese nur mit völlig trocknen Gefässen und absolut wasserfreien Chemikalien gearbeitet werden darf. Nachdem ich die Saugpumpe in Thätigkeit gesetzt, liess ich ganz allmählich aus dem Tropftrichter Säurechlorid zufliessen, indem ich den Zufluss so regulierte, dass ein zu heftiges Aufwallen und Schäumen der Flüssigkeit vermieden wurde. Häufiges, kräftiges Umschütteln der Reaktionsmasse ist sehr zu raten. Wenn alles Säurechlorid eingetragen war, evakuierte ich noch circa eine Stunde. Eine Abkühlung des Reaktionsgemisches während der Operation ist nicht erforderlich, da durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs schon eine ziemlich niedere Temperatur erhalten wird. Nun wurde der Apparat auseinander genommen, mittels Chlorcalciumrohrs verschlossen und während 12 Stunden ruhig stehen gelassen. Auf diese Weise gelingt es, eine fast vollständige Trennung der beiden Schichtungen, die schon während der Ketonbildung auftritt, herbeizuführen. Die obere gelb gefärbte Schicht besteht zur Hauptsache aus Schwefelkohlenstoff und aus nicht mehr in Reaktion getretenem Säurechlorid, die untere, rotbraun aussehende Schicht ist bedeutend zähflüssiger als erstere und wird im Winter nach längerem Stehen fest. Ist die untere Schicht noch mit Schwefelkohlenstoff vermengt, so erhält man beim Zersetzen der Aluminiumdoppelverbindung leicht ein harziges Produkt,

das erst beim Behandeln mit heissem Wasser, wobei der Schwefelkohlenstoff verdunstet, fest wird. Auf das Zersetzen der Aluminiumdoppelverbindung legte ich ebenfalls besondere Sorgfalt. Ich verarbeitete obiges Reaktionsprodukt folgendermassen weiter: Die obere leichtflüssige, gelbe Schicht hob ich ab und vertrieb eventuell noch in der unteren Schicht eingeschlossenen Schwefelkohlenstoff durch Einstellen des Kolbens in heisses Wasser. Die zurückbleibende, in der Wärme zähflüssige Masse wurde nun allmählich in Eiswasser eingetragen. Ich habe gefunden, dass es für die Qualität, namentlich Farbe des Ketons von Bedeutung ist, dass die Zersetzung der Doppelverbindung unter Wasser vor sich geht. Deshalb habe ich keine flachen Gefässe genommen, sondern hohe Filtrierstutzen zur Aufnahme des Wassers und der Eisstücke. Jede Portion der Ketonaluminiumverbindung wurde dann rasch mit einem Glasstabe unter die Oberfläche des Wassers gestossen, und unter Umrühren liess ich die Zersetzung vor sich gehen, thunlichst vermeidend, dass die noch nicht zersetzten Partikel der Doppelverbindung an die Oberfläche kamen; denn wenn dies der Fall ist, erfolgt stets unter Ausstossung intensivriechender und beissender, weisser Dämpfe eine heftige Zersetzung, wobei das Keton ein bräunliches bis schwarzes Aussehen erhält. Etwas Salzsäure wurde bei dieser Zersetzung dem Wasser stets zugesetzt behufs Lösung eventuell unlöslicher, basischer Aluminiumchloride. Bei Beobachtung aller genannten Bedingungen erhielt ich dann das fast weisse Rohketon. Dieses wurde abgesaugt und zur endgiltigen Reinigung mit reinster, staubtrockener Tierkohle am Rückflusskühler einige Stunden gekocht. Zur Lösung nahm ich ziemlich viel 96 % Alkohol, worin das Keton in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte aber schwer löslich ist. Aus der durch einen Heisswassertrichter filtrierten Lösung schieden sich bald grosse, schön glänzende, derbe Krystalle von weisser Farbe

aus, die abgesaugt wurden, nachdem ich das Ganze 12 Stunden lang in einem kühlen Raume stehen gelassen hatte. Das erhaltene Keton zeigte einen bei 134—135° liegenden Schmelzpunkt, der sich auch nach wiederholten Umkrystallisationen nicht änderte: ein Beweis für die Reinheit des Produktes. Auch längeres Kochen mit Wasser änderte den Schmelzpunkt nicht. Es ist aus Vorstehendem zu ersehen, dass man nach einmaliger Umkrystallisation schon ein reines, weisses Produkt erhält, was bei Anwendung von Wärme und nicht sorgfältiger Zersetzung mit Wasser nie der Fall ist. So gelang es mir auch, die Ausbeute an reinem Keton so weit zu steigern, dass ich 24 g aus obigen Mengen erhielt. Die von mir hier angewandte Methode ist zuerst von Verley angegeben.[1] Nach ihm ist die freiwerdende Halogenwasserstoffsäure der Grund zur Bildung sekundärer Nebenprodukte. Saugt man aber die während der Reaktion auftretende Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sofort ab, so wird die Menge obiger Nebenprodukte auf ein Minimum reduziert.

Da sich das Dichloracetyl-Mesitylen in kaltem Alkohol schwer löst, ist ein weiteres Aufarbeiten der Mutterlauge nicht zu raten. Dass das Keton vorlag, wurde durch die Analyse bewiesen.

Chlorbestimmung:

0,1896 g Substanz gaben 0,2016 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{14}O_2Cl_2$	
Cl = 26,01 %	26,29 %

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2354 g Substanz ergaben bei Verbrennung 0,4915 g CO_2 und 0,1127 g H_2O.

[1] Bull. de. Soc. chim d. Paris (3) 17. 906—14 5./11. 1897.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{14}O_2Cl_2$	
C = 57,14 %	56,95 %
H = 5,13 %	5,32 %.

Versuche zur Darstellung des Oxims und des Hydrazons des Dichloracetyl-Mesitylens.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, geben diorthosubstituierte Kohlenwasserstoffe keine Oxime und keine Hydrazone. Da aber die Chloracetylgruppe, als Substituent auftretend, schon eine gewisse Mittelstellung einnimmt, habe ich trotzdem verschiedene Versuche vorgenommen, um auch hier sicher zu sehen, ob eine Oxim- bezw. Hydrazonbildung unmöglich ist. Die halogenisierte Methylgruppe stellt die Chloracetylgruppe in die Reihe der Substituenten erster Klasse, die Ketongruppe in die der zweiten Klasse;[1] auch sind speziell beim Mesitylen die obigen Versuche nur bei der Acetylgruppe als Substituent vorgenommen, nicht bei der bedeutend stärker elektronegativen Chloracetylgruppe.

Die Untersuchung auf Oximbildung erstreckte sich auf folgende Versuche:

a) Oximierung mit freiem Hydroxylamin. Letzteres wurde aus salzsaurem Hydroxylamin durch die theoretische, genau abgewogene Menge Soda, in Wasser gelöst, in Freiheit gesetzt.

b) Das in Alkohol gelöste Keton versetzte ich mit ca. der $1^1/_2$fachen Menge des Moleküls salzsauren Hydroxylamins für jede Carbonylgruppe in wenig Wasser gelöst. Ich liess ein Mal bei gewöhnlicher Temperatur stehen, ein anderes Mal kochte ich

[1] Lellmann, Prin. z. d. organischen Synthese, Berlin 1887, Seite 11.

längere Zeit am Rückflusskühler; zuletzt liess ich im Einschmelzrohr einwirken.

c) Das Keton in genau abgewogener Menge, in Methylalkohol gelöst, versetzt mit einer äusserst konzentrierten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, in dem Mengenverhältnis angewandt, dass auf jede Carbonylgruppe 3 Moleküle des Amins gebraucht wurden.[1] Ruhig stehen gelassen ca. 1- bis 3mal 24 Stunden.

Jedoch alle diese Versuche ergaben negative Resultate, welche meist in der Wiedergewinnung des Ausgangsmaterials bestanden.

Zur Darstellung eines Hydrazons verfuhr ich nach folgenden Methoden:

a) Das Keton wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin einige Zeit gekocht.

b) Dasselbe aber während sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Beide Reaktionsgemische wurden dann mit Essigsäure versetzt, um das überschüssige Phenylhydrazin zu binden, dann erwärmte ich wieder, bis die Flüssigkeiten klar wurden, setzte noch etwas Wasser zu und liess erkalten. Die feste ausgeschiedene Verbindung wurde abgesaugt, in Alkohol gelöst, längere Zeit mit guter Tierkohle gekocht und filtriert. Nach einiger Zeit schieden sich schöne gelblich gefärbte Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 130° lag, also 4° tiefer als das Ausgangsdiketon. Eine vorgenommene qualitative Stickstoffbestimmung ergab kein Vorhandensein von Stickstoff. Dieselben negativen Ergebnisse ergaben folgende zwei Versuche:

Das Keton wurde in Eisessig gelöst, dann Phenylhydrazin hinzugefügt, ca. 50 Stunden stehen gelassen,

[1] Ber. 34, 1901.

hierauf mit Wasser versetzt und wie oben weiter behandelt.

Zum Schluss verfuhr ich nun noch nach dem besonders empfohlenen Verfahren von E. Fischer.[1] Zunächst stellte ich mir reines salzsaures Phenylhydrazin her, indem ich ca. 1 Teil der Base in 10 Teilen Alkohol löste, mit konzentrierter Salzsäure neutralisierte, den weissen Krystallbrei absaugte, durch Waschen mit Alkohol und Äther völlig reinigte und dann auf dem Wasserbade trocknete. Die zur Herstellung des Hydrazons nötige Menge salzsauren Phenylhydrazins wurde mit der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge krystallisierten essigsauren Natrons versetzt, in ca. 8 bis 10 Teilen Wasser gelöst, das in wenig Alkohol gelöste Keton zugegeben, die Reaktion durch schwaches Erwärmen unterstützt und stehen gelassen. Wie bereits erwähnt, war auch hier das Endergebnis ein negatives.

Denselben hartnäckigen Widerstand setzte dieses Keton der

Einwirkung von Kaliumacetat

entgegen, zwecks Erzeugung eines

Di-Essigsäureesters.[2]

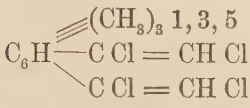
Sowohl molekulare Mengen des in Alkohol gelösten Ketons und Kaliumacetats liess ich auf einander einwirken, als auch bis zum zehnfachen Überschuss des Kaliumsalzes; ich kochte eine Stunde, andere Proben bis zu 12 Stunden. Wohl trat eine Gelb- bis Rotbraunfärbung der siedenden Flüssigkeit ein, aber ein zufriedenstellendes Endprodukt war nicht zu erzielen.

Nunmehr untersuchte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton. Dieses Agens reagierte glatt und gut in der Wärme mit dem Keton und lieferte das gewünschte α-β-Dichlorstyrol.

[1] Ber. 17, 573.

[2] Treutler, Inaug.-Diss. Rostock 1900.

Bisdichlorvinyl-Mesitylen.



Zehn Gramm des Dichloracetyl-Mesitylens wurden in einem trockenen Porzellanmörser zerrieben und dann mit circa 25 g Phosphorpentachlorid vermischt. Das Gemenge wurde möglichst rasch in einen trockenen Rundkolben gebracht, ein Rückflusskühler aufgesetzt und so auf einen mit etwas Sand gefüllten Asbestteller circa 6 Stunden schwach im Sieden erhalten. Am zweckmässigsten sind hierbei Kolben, in die das Steigrohr des Kühlers eingeschliffen ist. Die Reaktion verläuft in der Wärme glatt, unter Verflüssigung des Ganzen und starker Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen. Um ein Zurückfliessen der oberhalb des Steigrohres sich ansammelnden Flüssigkeit zu vermeiden, habe ich eine abwärts gerichtete Verlängerung an das Rohr des Kühlers angebracht. Nach vollendeter Reaktion giesst man am besten das noch warme Reaktionsgemisch in kleinen Portionen zur Zersetzung der Phosphorchloride in mit Eis versetztes Wasser.

Bekanntlich ist es eine allgemeine Reaktion, dass Phosphorpentachlorid in Aldehyden und Ketonen den Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt.[1]

Auf dem Boden des Gefässes setzte sich nun eine sehr dicke, zähe Masse ab. Dieselbe wurde mehrere Male noch mit Wasser durchgeschüttelt und dann in Äther aufgenommen, worin die Reaktionsmasse sich leicht und klar zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auflöste. Hat man das Erhitzen zu hoch gesteigert, so färbt sich die Masse bedeutend dunkler, da eine, wenn auch nur geringe Verkohlung eintritt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium oder trockener Pottasche getrocknet,

[1] Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, I. Aufl., pag. 121.

der Äther nach dem Filtrieren verdampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Nach meinen Erfahrungen ist es für die Ausbeute von Bedeutung, die Destillation bei grossem Vakuum und recht schnell mit grosser Flamme zu Ende zu führen, da bei zu langsamem Erhitzen die so wie so sehr starke Kohlebildung im Kolben nur gefördert wird. Bei der Destillation findet Abspaltung von Salzsäure statt. Die Hauptfraktion ging von 200—230° über. Dieselbe war goldgelb gefärbt und schön klar. Doch schon nach einiger Zeit, selbst wenn gut verschlossen, fing das Destillat an, von der Oberfläche her sich weisslich zu trüben, wobei das schon an und für sich sehr zähflüssige Produkt immer dicker wird und stark nach Salzsäure riecht. Eine kleine Probe hiervon liess ich einige Monate stehen, um zu sehen, welcher Art diese Zersetzung ist. Hierbei zeigte sich eine bedeutende Abnahme des Halogengehaltes. Das so erhaltene Produkt, welches völlig von einem weissen Körper durchsetzt war, wurde des öfteren, auf reine Thonteller gestrichen, über Schwefelsäure im Vakuumexsikator getrocknet. Es gelang mir so schliesslich, ein rein weisses, trockenes Pulver zu erhalten, welches den Schmelzpunkt 95° zeigte. Der Halogengehalt betrug 33,22 %, während der des Styrols 45,81 % beträgt. Diese eigenartige Zersetzung zeigt das reine, einheitliche Styrol nicht, vielmehr ist es, selbst lose verschlossen, lange haltbar. Um letzteres nun aus der obigen Hauptfraktion zu isolieren, bedurfte es immer noch einer drei- bis viermaligen Fraktion im Vakuum. Hierdurch erhielt ich ein Produkt von wasserheller Farbe, fast konstant bei 12 mm bei 180—181° siedend. Die Ausbeuten wurden aber äusserst gering wegen der stark kohligen Rückstände. Ich erhielt so aus 20 Gramm Keton und 50 Gramm Phosphorpentachlorid ca. 8 Gramm rohes Styrol. Grössere Mengen der Destillation

auf einmal zu unterwerfen, ist nicht zu raten, da die Ausbeuten sich dann verringern.

Das reine Styrol hat das spez. Gewicht = 1,31065.

Pyknometer+Substanz = 4,6419
„ Tara = 4,038
Wasserfassungsvermögen = 0,460 bei 18°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,2122 g Substanz ergaben 0,391 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{12}Cl_4$	
C = 50,32 %	50,25 %
H = 3,87 %	4,23 %.

Chlorbestimmung:

0,2285 g Substanz ergaben 0,4253 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{12}Cl_4$	
Cl = 45,81 %	46,06 %.

Da die Reaktion durchaus nicht quantitativ verläuft, habe ich stets mit überschüssigem Phosphorpentachlorid gearbeitet. Die Temperaturen, bei denen ich die Reaktion verlaufen liess, fand ich als die hierzu geeignetste.

Vorstehender Vorgang lässt sich in folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\ CO\,CH_2\,Cl\\ CO\,CH_2\,Cl\end{cases} + 2P\,Cl_5 = C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\ C\,Cl_2\,CH_2\,Cl\\ C\,Cl_2\,CH_2\,Cl\end{cases} + 2P\,OCl_3$$

Im Vakuum destilliert, erfolgt Abspaltung von Salzsäure in folgender Weise:

$$C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\ C\,Cl_2\,CH_2\,Cl\\ C\,Cl_2\,CH_2\,Cl\end{cases} = C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\ C\,Cl = CH\,Cl\\ C\,Cl = CH\,Cl\end{cases} + 2H\,Cl$$

Dieses so erhaltene Bisdichlorvinyl - Mesitylen wurde der

ausgesetzt, um, wie in der Einleitung angedeutet, zu einem gechlorten Acetylen zu gelangen. Sämtliche diesbezügliche, unten näher beschriebenen Versuche führten in keinem Falle zu dem gewünschten Resultat. Zunächst stellte ich mir nach dem Verfahren von Waller[1] einen reinen, absoluten Alkohol dar, der sich mit Kaliumhydroxyd selbst nach langem Stehen nicht mehr bräunt. Hiermit bereitete ich mir eine konzentrierte, alkoholische Kalilauge, indem ich 30 g Kalihydrat mit 70 g dieses Alkohols während einiger Stunden am Rückflusskühler kochte. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung abgegossen und zu den verschiedenen Abspaltungsversuchen verwandt.

I) 8 g des Styrols wurden mit ca. 60 g dieser Kalilauge bis zu 12 Stunden erhitzt. Es erfolgte Abscheidung von Chlorkalium. Das ganze Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit viel Wasser kräftig durchgeschüttelt; auf Zusatz von viel Äther und Durchschütteln blieb trotzdem die ganze Flüssigkeit rotbraun gefärbt, während der Äther sich nur schwach färbte. Ich habe dann vorsichtig das ganze mit stark verdünnter Salpetersäure angesäuert. Bei dem nun erfolgenden Ausschütteln färbte sich der Äther rotbraun, die wässrige Flüssigkeit entfärbte sich völlig. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und nach Verdunstung des Äthers der sehr geringe Rückstand einer Analyse unterworfen. Das Ergebnis war, dass die Substanz einen viel zu geringen Chlorgehalt hatte.

II) Diesen letzten Versuch habe ich wiederholt, eine kleine unbedeutende Änderung vornehmend, darin bestehend, dass ich das Reaktionsprodukt mit viel Wasser schüttelte, und nun gleich schwach ansäuerte. Unter Trübung der vorher klaren Flüssigkeit schied sich in Tropfen ein braunes Öl ab, welches nun beim Extrahieren mit Äther sofort in denselben hineinging. Die ätherische Lösung

[1] Chem. Ztg. 1890. 23.

wurde nun über Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdampfen hinterbleibende Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Eine bei 200 bis 210° und ca. 15 mm aufgefangene Fraktion, die Hauptmenge vorstellend, sah relativ gut aus. Das spez. Gewicht lag bei 1,2660. Die hiermit vorgenommenen Analysen zeigten einen Körper, dessen Zusammensetzung durchaus abweicht von der eines eventl. entstandenen Dichloracetylens.

Chlorbestimmung:
0,481 g Substanz gaben 0,4250 g AgCl.

Kohlenwasserstoffbestimmungen
ergaben folgende Werte:

I. 0,194 g Substanz lieferten 0,41375 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.

II. 0,2605 g Substanz lieferten 0,5589 g CO_2 und 0,13457 g H_2O.

Berechnet für $C_6H\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C=CCl)_2\end{matrix}$	Gefunden:	
$C_{13}H_{10}Cl_2$	I.	II.
C = 65,82 %	58,16 %	58,52 %
H = 4,22 %	5,38 %	5,74 %
Cl = 29,95 %	21,40 %	

III) Eine weitere, quantitativ abgewogene Menge des Styrols wurde folgendermassen mit alkoholischem Kali behandelt. 3,6021 g Styrol wurden mit 20 g Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Asbestteller während einer Stunde gekocht. Nun wurde unter der nötigen Vorsicht, jeden Verlust vermeidend, das ganze Produkt auf dem Wasserbade eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und nun ausgeäthert. So lange die Flüssigkeit noch alkalisch war, wurde vom Äther nichts aufgenommen. Nach erfolgter vorsichtiger Ansäuerung mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgendem Ausschütteln mit Äther entfärbte sich die wässrige Flüssigkeit sofort, während

der Äther sich entsprechend färbte. Die wässrige Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ihr Chlorgehalt bestimmt. Die Titration nach Volhard ergab einen Gehalt von 21,4 % Chlor.

Die Chlorbestimmung nach Carius lieferte:

0,3978 g Substanz ergaben 0,3572 Ag Cl. entsprechend 22,19 % Cl gegen 29,95 % Cl,

wenn sich das gewünschte Dichloracetylen gebildet hätte. Um nun aber auch nach möglichst allen Richtungen hin orientiert zu sein, wie sich das Styrol zu alkoholischer Kalilauge verhält, liess ich letztere auch noch im Einschlussrohr bei verschiedenen Temperaturen auf das Dichlorstyrol einwirken.

IV.) Einmal wurde auf 120° erhitzt, ein weiteres Mal auf 150°. Beide Male erhielt ich dasselbe Resultat. Chlor fand sich in dem neu erhaltenen Produkte so wenig vor, dass es als Verunreinigung angesehen werden konnte. Die Verbrennungen mit Kupferoxyd ergaben Resultate, die auf eine Carboxylierung der beiden — C Cl = C H Cl - Gruppen schliessen liessen. In der That löste sich das Produkt leicht mit rotbrauner Farbe in Alkalien, wurde auf Säurezusatz allerdings amorph wieder ausgeschieden.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2238 g Substanz lieferten 0,5351 g CO_2 und 0,1244 g H_2O.

Berechnet für eine 1, 3, 5 - Trimethylisophtalsäure.

$C_6H(CH_3)_3(COOH)_2 = C_{11}H_{12}O_4$

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,4 %	65,21 %
H = 5,3 %	5,88 %

Zu bemerken wäre hierbei, dass die Inhalte der Bombenröhren genau so aufgearbeitet wurden, wie bei den vorherbeschriebenen Versuchen.

Es blieb nun noch zu ermitteln übrig, wie sich das Dichlorstyrol verhalten würde bei der Behandlung mit metallischem Natrium.

Einwirkung von metallischem Natrium auf Bisdichlorvinyl-Mesitylen.

Um aus einem α-β-Dichlorstyrol alle Halogenatome zu entfernen, zwecks Darstellung eines Acetylenderivates, bediente sich Kunckell[1] des stärksten halogenentziehenden Reagenzes, des metallischen Natriums, und operierte dabei in wasserfreier, ätherischer Lösung. Während diese Reaktion von genanntem Chemiker auf eine grosse Zahl von Halogenketonen, bzw. Dichlorstyrolen ausgedehnt worden ist mit stets demselben glatten Verlauf, war es mir bei dem Dichloracetyl-Mesitylen bezw. dem entsprechenden Dichlorstyrol nicht möglich, ein halogenfreies Acetylen zu erhalten. Wie ich die verschiedenen diesbezüglichen Versuche ausführte, sei hier kurz wiedergegeben.

I) In einen geräumigen Kolben, auf den ein Rückflusskühler eingeschliffen war, presste ich das metallische Natrium in Bandform. Auf 10 g des Dichlorstyrols nahm ich den bedeutenden Überschuss von ca. 50 g Natrium. Zu dem unter völlig absolutem Äther befindlichen Natrium gab ich das ebenfalls in etwas wasserfreiem Äther gelöste Styrol und fügte den Rückflusskühler ein. Ich konnte jedoch selbst nach längerem Stehen keinerlei Eintreten einer Reaktion beobachten, wie solches z. B. sofort der Fall ist bei der Darstellung des symm. 1, 3, 5-Triäthylphenyl-Acetylens. Nunmehr kochte ich auf dem Wasserbade zwölf Stunden lang. Die Flüssigkeit bräunte sich ällmählich, aber eine bemerkenswerte Chlornatriumabscheidung war nicht zu beobachten. Jetzt gab ich das Reaktionsprodukt mit Hilfe eines lose mit Glaswolle verstopften Trichters in den Scheidetrichter gegeben, wobei ich darauf achtete, dass kein Natriumstückchen mit hineinkam. Die Letzteren wurden tüchtig mit Äther

[1] Ber. 33. 3262—3263.

abgewaschen und so alles, was vielleicht ein Natriumsalz des zu erwartenden Acetylens sein könnte, in den Scheidetrichter hineingespült. Darauf versetzte ich allmählich mit viel Wasser. Auch hierbei ging der organische Körper erst glatt in den Äther, nachdem ich schwach angesäuert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand, eine bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer fliessende, rotbraun gefärbte Flüssigkeit, der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach zweimaliger Destillation erhielt ich eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 180—185° lag und sich noch als halogenhaltig erwies. Ich war nun bemüht, an der Hand der einschlägigen Litteratur die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen für mich zu verwenden. So liess ich das mit Natrium behandelte Dichlorstyrol in ätherischer Lösung erst einige Tage stehen und erwärmte dann auf dem Wasserbade. Ein anderes Mal nahm ich höher als 35° siedende indifferente Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel. Jedoch bei allen diesen Versuchen erhielt ich dasselbe halogenhaltige Endprodukt. Die Analysen ergaben, dass das unveränderte Chlorstyrol wieder vorlag. Auch Verbrennungen nach dem Messinger'schen Verfahren lieferten das gleiche Resultat.

Endlich liess ich nun noch das Natrium auf das Chlorstyrol im eingeschlossenen Rohre einwirken. Ungefähr 7,5 g Dichlorstyrol wurden in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium, welches wie oben zubereitet und im starken Überschusse war, in einem langen Einschlussrohr zusammengebracht. Das in einer Kältemischung stehende Rohr wurde zugeschmolzen, mit einem Tuche umwickelt, in ein langes Wasserbad gehängt und in diesem fünf Tage lang gelassen. Die dann völlig erkaltete Röhre wurde vorsichtig geöffnet und ihr Inhalt genau wie oben verarbeitet. Der Siedepunkt der erhaltenen klaren, hellen Flüssigkeit lag zwischen 180—182°, zeigte

ebenso wie das Dichlorstyrol gar keinen Geruch. Da auch dieses Produkt noch chlorhaltig war, nahm ich mit obiger Fraktion zwei Halogenbestimmungen vor.

I. 0,3167 g Substanz ergaben 0,5901 g Ag Cl
II. 0,3112 g Substanz ergaben 0,5807 g Ag Cl

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{13} H_{12} Cl_2$	I.	II.
$Cl = 45{,}81$ %	46,06 %	46,13 %.

Monochloracetyl-1, 3, 5-triäthylbenzol.

$$C_6 H_2 \begin{cases} (C_2 H_5)_3 \\ CO\,CH_2\,Cl \end{cases}$$

Diese Verbindung stellte ich in analoger Weise dar, wie Collet[1] das Monochloracetyl-Mesitylen und wandte folgende Mengenverhältnisse an:

15 g symm. Triäthylbenzol,
ca. 20 g Chloracetylchlorid,
15 g Aluminiumchlorid, fein gepulvert.

Als Verdünnungsmittel diente wasserfreier Schwefelkohlenstoff. Ich arbeitete auch hier nach der von Verley angegebenen Modification der Friedel-Crafts-schen Synthese.[2] Irgendwelche äussere Wärmezufuhr wurde ebenfalls vermieden. Das Säurechlorid liess ich im Laufe einer Stunde zulaufen; dann wurde das Reaktionsprodukt im ursprünglichen Gefässe, welches mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, ca. 12 Stunden stehen gelassen, worauf ich nochmals kurze Zeit evacuierte. Die sonst allgemein beobachtete Trennung in zwei

[1] Chem. Centralbl. 1897, II. 26.
[2] Bull. Soc. Chim., Paris (3) 17, 906—914, 5/11. 1897.

Schichten trat hier nicht ein, vielmehr hatte sich das ganze Reaktionsprodukt mit dunkelgrüngelber Farbe in dem Schwefelkohlenstoff gelöst. Letzteren liess ich, in offener Porzellanschale stehend, freiwillig an der Luft verdunsten. Die Zersetzung des aus der Schwefelkohlenstofflösung resultierenden Rückstandes durch Wasser war hier durchaus nicht heftig. Nach ca. einstündigem Stehen mit dem Eiswasser ätherte ich das Ganze aus, trocknete die ätherische Lösung über Chlorcalcium und verdampfte nach erfolgtem Trocknen den Äther. Die zurückbleibende, dunkelgefärbte, unangenehm riechende Flüssigkeit wurde in Vakuum destilliert. Bei 20 mm Druck und 90—115° ging eine wasserhelle Fraktion über, die bald fest wurde. Von 115° an stieg das Thermometer schnell auf 207° und nun ging bis 215° ein gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Produkt über, welches nicht mehr fest wurde. Eine hiermit vorgenommene Chlorbestimmung ergab einen um 1,5 % zu hohen Chlorgehalt.

0,4850 g Substanz ergaben 0,3224 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{19}OCl$	
Cl = 14,88 %	16,39 %.

Der fest gewordene Teil des Destillates ergab sich, nachdem er aus Benzol umkrystallisiert worden war, nach Schmelzpunkt und Chlorbestimmung als Monochloressigsäure. Nun wurde das obige, flüssige Destillat noch ein Mal fraktioniert. Jetzt ging bei konstantem Siedepunkte eine nur schwach gelbliche Flüssigkeit über, die keine lichtbrechende Eigenschaften mehr zeigte. Der Siedepunkt lag zwischen 171—173° bei 18 mm Druck. Die vorgenommene Chlorbestimmung ergab, dass das obengenannte Keton vorlag. Es hatte das spez. Gewicht 1,0608.

Pyknometer 4,038 g, Wasserfassungsvermögen 0,460 g, Substanz = 0,488 g.

Chlorbestimmung:
0,5050 g Substanz ergaben 0,3075 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{19} O Cl$	
Cl = 14,88 %	15,05 %.

Symm. Triäthyl-α-β-Dichlorstyrol.

$$C_6 H_2 \begin{cases} (C_2 H_5)_3 \\ C Cl = CH Cl. \end{cases}$$

Die Darstellung dieses Dichlorstyrols erfolgte in analoger Weise, wie die des entsprechenden Styrols des Dichloracetyl-Mesitylens. Auch hier wurde mit einem Überschusse von Phosphorpentachlorid gearbeitet. Während berechnet nur 8,74 g Fünffachchlorphosphor auf 10 g des obigen Ketons erforderlich sind, nahm ich doch ca. 15 g Fünffachchlorphosphor. Bei der erstmaligen Bereitung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, woselbst sich eine schwachgelbliche, völlig klare Flüssigkeit bildete. Da bei dem ziemlich hohen Molekül eine Verkohlung beim Erhitzen auf dem Sandbade hätte eintreten können, erwärmte ich sehr vorsichtig. Während bei dem zuletzt beschriebenen Styrol die Erhitzung auf dem Sandbade mehr als sechs Stunden fortgesetzt werden konnte, ohne das irgendwelche Zersetzungserscheinungen eintraten, konnte ich bei der Darstellung dieses Styrols nach einer Stunde schon eine dunklere Färbung sehen. Nach anderthalbstündigem Erhitzen unterbrach ich daher die Operation. Bei späteren Darstellungen nahm ich das Erhitzen im Ölbade vor und zwar erwärmte ich sechs Stunden auf 140°, während der letzten Stunde ging ich bis 160°; hierbei färbte sich die Flüssigkeit nicht dunkler, und die Reaktion verlief glatt und vollständig.

Nun wurde, wie früher beschrieben, das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand unter vermindertem Drucke destilliert.

Das nach mehrmaliger Fraktionierung bei 175° und 18 mm übergehende Destillat erwies sich als das gewünschte Styrol. Es roch sehr angenehm aromatisch und war von hellgoldgelber Farbe.

Spez. Gewicht 1,1447 bei 18°.

Pyknometer mit Substanz	= 4,5650 g
„ „ Wasser	= 4,4984 g
Pyknometer-Tara	= 4,0384 g

Chlorbestimmung:

0,4370 g Substanz lieferten 0,4815 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{18}Cl_2$	
Cl = 27,62 %	27,24 %.

Symm. Triäthylphenyl-Chloracetylen.

$$C_6H_2\begin{cases}(C_2H_5)_3\\ -C\equiv C.Cl.\end{cases}$$

Analog der Darstellungsweise der Chloracetylene aus den entsprechenden α-β-Dichlorstyrolen mittels alkoholischer Kalilauge nach Kunckell verfuhr ich wie folgt: Auch hier wurde zur Bereitung der konzentrierten, alkoholischen Kalilauge ein nach Waller gereinigter Alkohol verwandt. Das oben beschriebene Dichlorstyrol wurde mit der circa acht- bis neunfachen Menge dieser konzentrierten, alkoholischen Lauge während ungefähr 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann in eine flache Porzellanschale gespült und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde

nun mit Hilfe von Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und nach Zusatz von Äther kräftig durchgeschüttelt. Die organische Substanz ging in den Äther; diese Lösung wurde über trockenem Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther darauf verdunstet und der Rückstand einer mehrmaligen Destillation im Vakuum unterworfen. Bei einem Druck von 18 mm stellte ich den Siedepunkt bei 155° liegend fest. Die Flüssigkeit war gelblich gefärbt und zeigte einen angenehmen Geruch nach Weinblüte.

Das spez. Gewicht betrug 1,0236 bei 18°.

Pyknometer	+ Substanz	=	4,5094 g
„	+ Wasser	=	4,4984 g
„	Tara	=	4,0384 g.

Chlorbestimmung:

0,2115 g Substanz ergaben 0,1415 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{17} Cl$	
Cl = 16,10 %	16,54 %.

Die vorstehende Analyse wurde mit einem zweimal fraktionierten Produkte ausgeführt. Nach einigen Wochen zersetzte sich die Verbindung teilweise. Der Geruch war denn auch nicht mehr so zart, sondern, wenn auch ganz wenig, so doch wahrnehmbar stechend. Da die Ausbeuten zu gering, das symm. Triäthylbenzol stets erst mit viel Zeitverlust zu beschaffen war, musste ich von weiteren Destillationen zwecks Reinigung des Chloracetylens Abstand nehmen. Nach den Erfahrungen, die ich später bei Darstellung des reinen symm. Triäthylphenyl-Acetylens machte, wurde meine Annahme bestätigt, dass diese Zersetzung bedingt ist durch die Anwesenheit von geringen Spuren mechanisch

beigemengter Salzsäure. Diese letztere erklärt ja auch den etwas zu grossen Prozentgehalt an Chlor.

Symm. Triäthylphenyl-Acetylen.

$$C_6H_2\overset{(C_2H_5)_3}{\underset{C\quad CH.}{\diagup\!\!\diagup}}$$

Kunckell zeigte schon früher,[1] dass, um auch das letzte Chloratom aus dem Chloracetylen zu entfernen, also das in der β-Stellung im Styrol sich befindliche, es eines noch stärker, als konzentrierte, alkoholische Kalilauge wirkenden Reagenzes bedarf. Zu diesem Zwecke wandte Kunckell das metallische Natrium mit gutem Erfolge an. Gekuppelte Produkte erhält man hierbei nicht, denn diese könnten, da sie kein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom besitzen, keine Metallverbindungen bilden. Diese Eigenschaft kommt aber den bei dieser Synthese von Kunckell resultierenden Kohlenwasserstoffen zu. Mit Natrium, welches man als Metall in eine ätherische Lösung der neuen Verbindung einträgt, erhält man in Äther unlösliches Natriumsalz, das sich aber mit Wasser in Natriumhydroxyd und das entsprechende Acetylen umsetzt. Die Kupfer- und Silberverbindungen erhält man durch Versetzen der alkoholischen, ziemlich verdünnten Lösungen genannter Kohlenwasserstoffe mit ammoniakalischer Silbernitrat- bezw. Kupferchlorürlösung.

Die von mir erhaltene Verbindung das symm. Triäthylphenyl Acetylen zeigte deutlich alle oben angeführten Eigenschaften.

Das Natriumsalz stellt ein trockenes, weisses Pulver dar. Die Silberverbindung fällt in Flocken aus, erweist sich aber als ein mehr gallertartiger Körper, der sehr schwer zu trocknen ist. Das Kupfersalz ist von rein gelber Farbe und fällt amorph aus. Es wird von mir

[1] Ber. 33 (2) 2654.

später kurz beschrieben werden. Um nun zu obengenanntem Acetylen zu gelangen, verfuhr ich folgendermassen: In einem Kolben, für den ein passender Rückflusskühler schon in Bereitschaft gesetzt war, befand sich in Bandform gepresstes und in 1 cm lange Stücken geschnittenes metallisches Natrium unter völlig wasserfreiem Äther. Obwohl auf 10 g des Dichlorstyrols nur etwas weniger als 2 g Natrium erforderlich sind, arbeitete ich doch mit einem bedeutenden Überschuss des letzteren. Auf 10 g Styrol nahm ich ca. 40 g Natrium, denn viel von letzterem wird mehr oder weniger unwirksam gemacht durch sich darauf abscheidendes Chlornatrium und Acetylennatrium. Das auf Acetylen zu verarbeitende Styrol löste ich ebenfalls in wasserfreiem Äther und setzte es nun zu dem in dem Kolben befindlichen Natrium langsam zu. Fast sofort erfolgte eine sehr lebhafte Reaktion. Der Äther fing stark an zu sieden und musste deshalb der Kolben mit dem Rückflusskühler rasch verbunden werden. Die Flüssigkeit bräunte sich dann allmählich und auf dem Boden schied sich ein grauviolett aussehendes Pulver aus, welches ebenfalls auch die Natriumpartikel bedeckte. Ich schüttelte nun häufig um, um die Natriumbänder möglichst von der Salzkruste zu befreien. Nach etwa einer halben Stunde hörte das Sieden des Äthers auf. Nunmehr unterstützte ich die noch nicht beendete Reaktion durch Kochen auf dem leicht siedenden Wasserbade während der Dauer von 12 Stunden. Den Kolbeninhalt schüttete ich nun in einen geräumigen Scheidetrichter, dabei vermeidend, dass etwa Natriumstückchen mitgerissen wurden. Die in Form eines feinen Pulvers abgeschiedene organische Natriumverbindung wurde ebenfalls in den Scheidetrichter gebracht.

Anfangs wurde wenig, zuletzt aber soviel Wasser zugefügt, dass ich im Scheidetrichter sowohl eine klare, wässrige als auch eine klare, ätherische Lösung erhielt. Die letztere musste das gewünschte Acetylen in Lösung

haben. Dieselbe wurde über frisch ausgeglühter Pottasche gut getrocknet, nach dem Filtrieren der Äther verdunstet und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Zwischen 121° und 130° bei ca. 15 mm Druck ging eine wasserhelle Flüssigkeit über. Dieselbe roch sehr angenehm aromatisch, dem Styrol ähnlich, doch nicht so intensiv. Nach ungefähr sechsstündigem Stehen fing sie jedoch von unten an, in dem Vorlagegefäss sich schwach rötlich zu färben. Es ist dies eine Thatsache, die ich auch beim Chloracetylen beobachtete und an geeigneter Stelle erwähnte. Daher nahm ich eine zweite und dritte Fraktionierung vor und erhielt so eine bei 14—16 mm Druck, zwischen 123° und 127° konstant übergehende, wasserklare, helle Flüssigkeit. Diese färbte sich selbst bei längerem Aufbewahren nicht wieder rötlich.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab folgende Werte:

0,2446 g Substanz lieferten 0,8090 g CO_2 und 0,2095 g H_2O.

Berechnet: für $C_{14}H_{18}$	Gefunden:
C = 90,32 %	90,20 %
H = 9,67 %	9,51 %

Das spez. Gewicht dieses Acetylens betrug 0,9004 bei 21°.

Pyknometer + Substanz = 4,4526
„ + Wasser = 4,4984
„ Tara = 4,088.

Interessant ist die Anstellung eines Vergleichs der spezifischen Gewichte vom Dichlorstyrol an bis zum Acetylen. Man findet hierbei insofern eine gewisse Regelmässigkeit, als jedes Chloratom mehr eine Erhöhung des spez. Gewichtes um ca. 0,12 bewirkt.

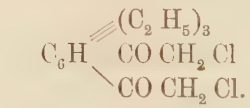
$C_6H_2(C_2H_5)_3CCl = CHCl = 1{,}1447 = 2$ Chloratome
$C_6H_2(C_2H_5)_3C \equiv CCl = 1{,}0235 = 1$ „
$C_6H_2(C_2H_5)_3C \equiv CH = 0{,}9604 = 0$ „

Wie bereits im Anfang erwähnt ist, hätten eventl. folgende beiden, isomeren Körper entstehen können:

$$(C_2H_5)_3H_2C_6-C=CH$$
$$\quad\quad\quad

Sowie Bayer[1] vom Phenylacetylen durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zum Diphenyldiacetylen gelangte, versuchte auch ich auf diese Weise zu einem Di-1, 3, 5-Triäthylphenyldiacetylen zu kommen. Auf 0,5 g der Kupferverbindung nahm ich 0,150 g Kaliumhydroxyd und 1,76 g Ferricyankalium, in soviel destilliertem Wasser gelöst, als zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eben erforderlich. Nach ca. 24-stündigem Stehen konnte eine erfolgte Oxydation nachgewiesen werden durch entstandenes Ferrosalz. Ich liess noch einen Tag stehen, setzte Alkohol hinzu, kochte tüchtig, filtrierte von dem körnig grünbräunlichen Niederschlag ab und dampfte vorsichtig ein, nahm wieder mit wasserfreiem Alkohol auf, filtrierte durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter, setzte das Filtrat in einer Krystallisationsschale in den Vakuumexsikkator und saugte ab. Es hinterblieben einige Tropfen einer sehr zähen, klaren, zur Krystallisation neigenden Flüssigkeit. Sowohl eine Analyse, wie auch eine Molekulargewichtsbestimmung, konnte wegen Substanzmangel nicht ausgeführt werden. Wichtig aber war es für mich, konstatieren zu können, dass letztgenanntes Produkt keine Metallverbindung, z. B. mit Kupfer, mehr gab. Da alles andere ausgeschlossen war, durfte ich wohl annehmen, dass ich ein dem Diphenyldiacetylen analoges Produkt erhalten hatte.

Darstellung des Di-Chloracetyl-1, 3, 5-Triäthylbenzols.



Dieses Diketon stellte ich dar nach der schon erwähnten von Verley modificierten Friedel-Crafts-

[1] Ber. 15. 57.

schen Synthese, also im evacuierten Gefäss ohne künstliche Wärmezufuhr. Die Reaktion verlief glatt und regelmässig. Ich habe hier auch einmal im direktem Sonnenlicht gearbeitet und gesehen, dass die Reaktion schneller verläuft und auch gute Ausbeute in Quantität und Qualität giebt. Sonnenlicht unterstützt erfahrungsgemäss die Reaktion wesentlich und giebt bessere Ausbeuten, als wenn man die Umsetzung mit künstlicher Wärmezufuhr ohne Sonnenlicht vornimmt.

Das Reaktionsgemisch zeigte auch die bekannte Trennung in zwei Schichten: die obere gelbe und die untere rotbraune, welch' letztere die Ketonaluminiumchloriddoppelverbindung enthält.

Die Mengenverhältnisse, mit denen ich gearbeitet habe, sind folgende:

10,0 symm. Triäthylbenzol,
30,0 Chloracetylchlorid,
ca. 120,0 Schwefelkohlenstoff,
60,0 Aluminiumchlorid.

Die Ausbeute beträgt vierzehn bis fünfzehn Gramm, und war die Art der Darstellung dieselbe wie beim Dichloracetyl-Mesitylen. Nach dem Zersetzen der Doppelverbindung, wobei wegen sehr heftiger Reaktion mit Eisstücken gekühlt werden musste, erhielt ich eine graugefärbte, amorphe, feste Masse. Diese versuchte ich umzukrystallisieren. Als zweckmässigstes Lösungsmittel erwies sich Äther. Es wurde nun obiges Produkt nach dem Absaugen und Trocknen mit trockner Tierkohle in ätherischer Lösung drei Stunden gekocht, hierauf filtriert und der Äther verdunstet, wobei sich der Körper in grossen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln abschied. Dieselben sind schwer von anhaftender Mutterlauge zu befreien, welch' letztere ihnen einen Stich ins Gelbliche verleiht, und einen unangenehmen, stechenden Geruch geben. Nach dem Zerreiben auf einem Thonteller und

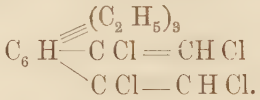
Trocknen im Exsikkator blieb ein weisses und geruchloses Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 71° bis 72° liegt.

Chlorbestimmung:

0,2232 g Substanz gaben 0,2005 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16} H_{20} O_2 Cl_2$	
Cl = 22,54 %	22,21 %

Bisdichlorvinyl-1, 3, 5-Triäthylbenzol.



Während, wie im Eingange erwähnt, die Reindarstellung der Dichlorstyrole von Ketonen mit nur einer Chloracetylgruppe durch mehrmalige Fraktionierung im Vakuum stets zum Ziele führt, habe ich bei diesem Styrol wieder bedeutende Schwierigkeiten gehabt, um es rein zu erhalten. Selbst nach fünfmaliger Destillation war es nicht möglich, ein reines Produkt zu erhalten, im Gegenteil: die Zersetzung schien eine immer tiefer gehende zu werden. Die Ausbeuten sind äusserst gering, infolge starker Verkohlung, die bei jedesmaliger Destillation im Kölbchen unter ständigem Ausstossen von Salzsäurenebeln eintritt. Ich habe auch einen Versuch angestellt, 5 g dieses aber nur zwei Mal destillierten Styrols mit metallischem Natrium am Rückflusskühler zu behandeln, genau so wie ich es beim Bisdichlorvinyl-Mesitylen gemacht. Das Resultat war, dass ich auch hier wie da ein reines Styrol erhielt, reiner als es durch die Vakuumdestillationen zu erhalten war. Die Ausbeute betrug allerdings nur einige Tropfen, die hinreichten, eine Halogenbestimmung damit vorzunehmen.

Der Siedepunkt lag bei 210—215° bei einem Druck von 17—18 mm. Es war ein goldgelbes, schweres Öl. Spez. Gewicht 1,245.

Chlorbestimmung:

0,2783 g Substanz lieferten 0,4501 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16} H_{18} Cl_4$	
Cl = 40,34 %	39,99 %

Zum Vergleich mögen die mit einigen Fraktionen vorgenommenen Chlorbestimmungen hier Platz finden.

1.) Drei Mal fraktioniert:

0,4571 g Substanz lieferten 0,7002 g Ag Cl.

2.) Fünf Mal fraktioniert:

0,3554 g Substanz lieferten 0,4660 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{16} H_{18} Cl_4$	I.	II.
Cl = 40,34 %	37,86 %	32,46 %

Bei dem Destillat, welches fünf Mal fraktioniert worden war, beobachtete ich bei der hochgoldgelb aussehenden Flüssigkeit eine prächtige, carmoisinrote Fluoreszens, die sich aber in mehreren Tagen allmählich verlor.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibromacetyl-Mesitylen.

Das Di-Bromacetyl-Mesitylen stellte ich her durch Einwirkung der sechsfachen Menge Aluminiumchlorid auf ein mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Gemenge von Mesitylen und Bromacetylbromid. Ich arbeitete nach der

schon öfter erwähnten Methode von Verley mit folgenden Mengenverhältnissen:

15 g Mesitylen,
45 g Bromacetylbromid,
ca. 200 g Schwefelkohlenstoff,
90 g Aluminiumchlorid.

Die Reaktion verlief glatt und schnell. Beim Zersetzen der Aluminiumdoppelverbindung verfuhr ich ebenfalls sehr vorsichtig, indem ich in viel Eis kleine Mengen der genannten Verbindung eintrug, da die Wirkung des Wassers eine sehr heftige war. Nach zweimaligem Umkrystallisieren, dem ein mehrstündiges Kochen des Rohproduktes mit trockener Tierkohle in alkoholischer Lösung vorherging, erhielt ich ein weisses, silberglänzendes Produkt, das weniger derb als das Dichloracetylprodukt und mehr in dünnen und spezifisch leichteren Blättchen krystallisierte. Der Schmelzpunkt, der sich auch nach längerem Kochen mit Wasser nicht veränderte, lag bei 134° –135°.

Die vorgenommene Brombestimmung ergab das Vorliegen des gewünschten Ketones.

0,2860 g Substanz gaben 0,2960 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{14}O_2Br_2$	
Br = 44,19 %	44,06 %.

Dieses Bromdiketon behandelte ich mit Fünffachchlorphosphor genau so wie das Chlordiketon, indem ebenfalls auf 10 g Keton 25 g Phosphorpentachlorid verwendet wurden. Da ich mit dem Erwärmen des Gemenges auf dem Wasserbade wegen zu träge verlaufender, keine Vorteile bietender Reaktion keine gute Erfahrung gemacht, erhitzte ich auch hier wie vorher ungefähr sechs Stunden im Sandbade auf dem Asbestteller. Die Weiterverarbeitung gestaltete sich genau so wie beim ersten Dichlorstyrol. Allerdings muss ich bemerken, dass beim Destillieren im Vakuum die Zersetzung im Destillationskolben viel weiter eintrat, als beim Chlorderivat. Eine

Abspaltung von Brom in Form braunroter Dämpfe konnte ich nicht beobachten. Der Siedepunkt des mehrfach destillierten Produktes lag bei 190°—195°; die Ausbeute war sehr gering. Das spezifische Gewicht ist höher als das des entsprechenden Bisdichlorvinyl-Mesitylens, es betrug 1,5348.

Die Brom- und Chlorbestimmungen zeigten, dass eine weitergehende Substitution von Brom durch Chlor vorlag.

Der Grund mag wohl darin zu suchen sein, dass ich ein längeres Erhitzen hier anwenden musste, als Gotsch,[1] dessen Keton, das Bromacetophenon, schon bei Wasserbadtemperatur nach einhalbstündigem Erhitzen des Gemenges ausreagirt hatte.

Analysen:

0,4635 g Substanz ergaben 0,8429 g AgCl + AgBr.

Nach der völligen Verdrängung des Broms im Bromsilber durch Chlor stellte ich einen 0,0795 g betragenden Gewichtsverlust fest, entsprechend = 0,1430 g Br.

Den Gesamthalogengehalt berechnete ich auf ein Bis-α-chlor-β-bromvinyl-Mesitylen.

Berechnet: für $C_{13}H_{12}Br_2Cl_2$	Gefunden:
Cl = 17,80 %	26,63 %
Br = 40,10 %	30,85 %
Gesamthalogen in % = 57,90 %	57,48 % Cl + Br.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dichloracetyl-Mesitylen.

Zunächst löste ich zwecks Orientierung eine kleine Menge des Diketons in konzentrierter Salpetersäure und

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1900.

kochte. Nach erfolgter Lösung goss ich in kaltes Wasser. Das Resultat war, dass ich das Keton wieder erhielt. Mit einer anderen Menge versuchte ich noch, die event. Nitrierung in eisessigsaurer Lösung mit Salpetersäure zu erreichen. Endlich versuchte ich mit einer sogenannten „Nitrosäure", ein Gemisch von zwei Teilen rauchender Salpetersäure und einem Teil konzentrierter Schwefelsäure. Die Operation, die nun zu einer neuen Verbindung führte, war folgende: 5 g des Diketons trug ich allmählich, unter Einstellung des Kölbchens in kaltes Wasser, in ein Säuregemisch ein, zusammengesetzt aus 50 g rauchender Salpetersäure und 25 g konzentrierter Schwefelsäure. Nachdem alles eingetragen, liess ich über Nacht stehen. Am anderen Morgen kochte ich die klare Lösung noch ungefähr eine halbe Stunde lang. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei von feinen, langen Nadeln. Durch Anwärmen brachte ich Alles wieder in Lösung und goss nun in kaltes Wasser ein. Es erfolgte Ausscheidung eines weissen, flockigen Körpers. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus circa 2 Liter Wasser erhielt ich rein weisse, glänzende, dünne Nadeln. Als Lösungsmittel fand ich Wasser am zweckmässigsten, wenn die Verbindung darin auch sehr schwer löslich ist; denn nahm ich Alkohol, so war damit beim Umkrystallisieren ein bedeutender Materialverlust verknüpft, auch erzielte ich nicht so bald ein halogenfreies Präparat, wie bei Wasser. Eisessig bot mir ebenfalls keine Vorteile. Bei der Schmelzpunktsbestimmung bräunten sich die Krystalle bei ca. 210° und schmolzen bei 230—231° scharf und glatt. Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, lösten sie sich äusserst leicht in der kleinsten Menge Natronlauge auf und fielen auf Zusatz verdünnter Salzsäure wieder unverändert aus. Hieraus und aus den Werten der Elementaranalyse, desgleichen auf Grund nachfolgend beschriebener, dargestellter Derivate habe ich angenommen,

als Produkt obiger Nitrierung eine Dinitrosäure erhalten zu haben.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1638 g Substanz ergaben 0,2861 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

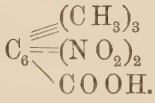
Stickstoffbestimmung:

0,1569 g Substanz ergaben bei 24° und 776 mm 15,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O_6N_2$	
C = 47,24 %	47,61 %
H = 3,94 %	3,93 %
N = 11,02 %.	11,14 %.

Die entstandene Verbindung war eine

1, 3, 5-Trimethyl-Dinitrobenzoesäure.



Die zur Nitrierung verwendeten Säuren waren von folgender Konzentration:

Die Salpetersäure hatte das spez. Gewicht = 1,53
Die Schwefelsäure „ „ „ „ = 1,83.

Für nicht unwichtig halte ich es, folgende Beobachtung hier wiederzugeben, welche ich bei der Darstellung obiger Säure machte, zwecks Weiterverbreitung, denn dieser Umstand muss unbedingt berücksichtigt werden bei jeder Darstellung obiger Verbindung:

Als ich, mit der Herstellung obiger Säure beschäftigt, ein Mal weniger sorgfältig kühlte und auch schneller und in grösseren Quantitäten das Diketon in das Säuregemisch

eintrug, dass der resultierende Körper keinerlei Löslichkeit in Alkalien mehr zeigte, obwohl der Schmelzpunkt derselbe war.

Infolge der heftigeren Nitrierung gegen früher, glaubte ich, zu der Annahme berechtigt zu sein, dass der Nitrierungsprozess dieses Mal fortgeschritten sei bis zum Eintritt dreier Nitrogruppen in den Kern, während bei meinen früheren Darstellungsweisen der Prozess bei Oxydation der dritten Gruppe stehen geblieben war. Meine Annahme fand ich durch die Elementaranalyse bestätigt. Es lag Trinitromesitylen vor, welches von Fittig dargestellt war,[1] indem er in der Kälte eine „Nitrosäure", welche aus ein Vol. rauchender Salpetersäure und zwei Vol. konzentrierter Schwefelsäure bestand, auf Mesitylen einwirken liess. Bei seinen Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften seines Körpers fand er die von Cahours und Hofmann gemachten Beobachtungen betr. Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse für Trinitromesitylen bestätigt.

1, 3, 5-Trimethyl-Dinitrobenzoylchlorid.

$$C_6 \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (NO_2)_2 \\ COCl. \end{cases}$$

Zur weiteren Charakterisierung obiger Säure versuchte ich nun, das Chlorid derselben darzustellen. Ich erhielt dasselbe auch in Form fast weisser, kleiner, glänzender Krystalle. Aus Benzol, durch freiwillige Verdunstung desselben krystallisiert erhalten, zeigte es einen bei 154°—155° liegenden Schmelzpunkt.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Auf 1 g der Säure brauchte ich theoretisch 0,82 g Phosphorpentachlorid. In Arbeit nahm ich gleiche Teile

[1] Ann. 141, 134.

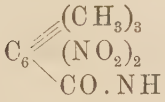
beider Substanzen, etwas gepulvert, gemischt und dann in ein grosses Reagenzglas gefüllt. Das Reagierglas, worin die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander wirkten, hing ich nun in ein siedendes Wasserbad und saugte bis fast gegen Ende der Operation langsam einen Strom trockener Luft hindurch. Das Gemenge schmolz bald zu einer goldgelben Flüssigkeit, die sich entwickelnde Salzsäure und event. auch das Phosphoroxychlorid wurde von vorgelegter Natronlauge aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde in wasserfreiem Benzol aufgelöst und nach zweimaliger Umkrystallisation analysenrein erhalten.

Die vorgenommene Chlorbestimmung ergab:

0,3210 g Substanz lieferten 0,1670 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10} H_9 N_2 O_5 Cl$	
$Cl = 13{,}02$ %	12,86 %.

1, 3, 5-Trimethyl-Dinitrobenzoesäure-Phenylhydrazid.



Von der Darstellung von Salzen der Säure oder irgendwelcher Derivate, wie Ester, Amid etc., vom Chlorid ausgehend, wurde abgesehen. Nur das Phenylhydrazid und das Anilid wurden hergestellt und analysiert.

Zur Herstellung des Hydrazides verfuhr ich wie folgt: In überschüssiges Phenylhydrazin wurde eine gewisse Menge des Säurechlorids langsam eingetragen, dann das Gemenge vorsichtig kurze Zeit erhitzt und in mit genügend Essigsäure versetztes Wasser eingegossen. Das überschüssige Phenylhydrazin wurde von der Essigsäure gelöst

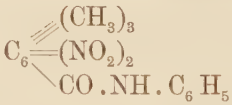
und das Säurehydrazid schied sich aus. Es wurde aus Alkohol zweimal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag über 300°. Es krystallisiert in rein weissen, feinen Nädelchen.

Stickstoffbestimmung:

0,1949 g Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd bei 15° und 768 mm 26,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{16}N_4O_5$	
N = 16,28 %.	16,10 %.

1,3,5-Trimethyl-Dinitrobenzoesäure-Anilid.



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte ganz analog der vorhergehenden. Das Anilid schied sich ebenfalls aus Wasser aus beim erfolgten Eingiessen des Reaktionsgemenges in dasselbe. Das überschüssige Anilin wurde auch hier durch eine Säure in Lösung gehalten. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, erhielt ich einen weissen, in feinen Nadeln krystallisierenden Körper, er zeigte einen bei 300°—310° liegenden Schmelzpunkt.

Stickstoffbestimmung:

0,0765 g Substanz lieferten bei 12° und 756,5 mm Barometerstand 8,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}N_3O_5$	
N = 12,77 %.	13,01 %.

Einwirkung von Brom auf Di-Chloracetyl-Mesitylen.

Um Brom in dieses Diketon einzuführen, liess ich zunächst beide Körper in verdünnten Lösungen auf einander wirken. Als Verdünnungsmittel wurden Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff angewandt. Diese Versuche führten jedoch alle zu keinem befriedigenden Endergebnis. Ich versuchte deshalb durch Wärmezufuhr, und zwar in Schwefelkohlenstofflösung die Reaktion zu unterstützen. Das Keton löste ich in Schwefelkohlenstoff, fügte überschüssiges Brom hinzu und erwärmte nun auf dem Wasserbade. Jedoch auch hier gewann ich das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Nun versuchte ich es mit Zusatz von zwei Krystallen Jod als Bromüberträger; hierbei bemerkte ich eine starke, andauernde Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler, als die Bromwasserstoffentwickelung aufgehört hatte, wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge behandelt, behufs Entfernung von Jod und überschüssigem Brom. Das Gemisch wurde dann mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, nach dessen freiwilliger Verdunstung ich Krystallkrusten erhielt. Letztere nahm ich mit Alkohol auf und kochte längere Zeit mit Tierkohle. Aus dieser filtrierten Lösung schieden sich grünlichweisse Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 128° lag. Eine vorerst vorgenommene qualitative Brombestimmung ergab, dass die Verbindung kein Brom enthielt.

Endlich versuchte ich, mit unverdünntem, überschüssigen Brom zu einer neuen Verbindung zu gelangen, und wirklich erhielt ich so ein sehrschön krystallisierendes, bromhaltiges Produkt. Bei Einhaltung des unten erörterten Versuchsganges erhielt ich stets dasselbe Produkt. Nur ein Mal habe ich bei Anwendung eines nicht krystallisierten Diketons

Beobachtungen gemacht, die ich aber erst weiter unten erwähnen möchte. — In einem grossen Reagierglase befanden sich 40—50 g Brom, hierzu gab ich vorsichtig 10 g des krystallisierten Di-Chloracetyl-Mesitylens. Da sich gleich von Anfang an unter Erwärmung sehr viel Bromwasserstoff entwickelte, kühlte ich das Gefäss mit Eiswasser. Nachdem alles Diketon eingetragen, liess ich unter öfterem, kräftigen Umschütteln ungefähr 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hatte sich das neue Produkt krystallinisch im überschüssigen Brom ausgeschieden. Erwärmen wollte ich dies Mal aber unbedingt vermeiden, um eine eventl. Seitenkettenbromierung, namentlich in den symmetrischen Methyl-Gruppen zu umgehen. Die ganze Reaktionsmasse wurde nun im Porzellanmörser mit verdünnter Kalilauge zur Beseitigung des Bromüberschusses verrieben und noch einen halben Tag damit in Berührung gelassen. Das Bromprodukt schied sich dann aus der wässrigen Kalilauge in fast weissen, amorphen Körnchen aus. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich schöne, glänzende, 1 bis 1,5 cm lange Krystalle in Form rein weisser Nadeln. Zweimal umkrystallisiert zeigten letztere einen Schmelzpunkt von 162°—163°. Unlöslich in Wasser, lösten sie sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol, sehr leicht in Äther und in Benzol. Zum Umkrystallisieren nahm ich stets 96 % Alkohol, wovon ich auf 20 g des Bromproduktes, entsprechend der Ausbeute aus 10 g Diketon, ungefähr 1,6 Liter gebrauchte.

Wie schon eingangs erwähnt, machte ich einige mir auffällige Beobachtungen bei Darstellung dieser Bromverbindung, wenn ich statt des krystallisierten Diketons, letzteres so verwenden wollte, wie es resultierte nach der Abtötung der Aluminiumverbindung mit Eiswasser, also als gelblichweisses, amorphes Pulver, das durch Abpressen auf dem Thonteller getrocknet war. Bei Eintragung dieses Produktes in überschüssiges Brom

trat keine Reaktion ein, ja ich hielt es für gut, durch Hinzufügen einiger Blättchen Jod und zeitweiliges Eintauchen des Reaktionsgefässes in warmes Wasser die Reaktion erst einzuleiten, um wenigstens noch ein brauchbares Produkt zu erhalten. Dies gelang mir nun auch, jedoch nicht so glatt und schnell wie bei Verwendung eines krystallisierten Ketons. Es müssen also doch irgendwelche harzartigen Verunreinigungen, trotz des relativ guten Aussehens des rohen Dichloracetyl-Mesitylens, demselben angehaftet haben, die der Einwirkung des Broms einen gewissen Widerstand entgegensetzen.

Analysen:

Chlor-Brombestimmung:

0,2610 g Substanz ergaben 0,4864 g Ag Cl + Ag Br. Gewichtsverlust nach dem Chlorieren = 0,0876 g.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3456 g Substanz lieferten 0,3040 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.

Diese Mengen ergeben folgende Werte für diese neue Verbindung:

Berechnet: für $C_{13} H_9 O_2 Cl_2 Br_5$	Gefunden:
Br = 59,88 %	60,34 %
Cl = 10,63 %	11,02 %
C = 23,35 %	23,55 %
H = 1,34 %	1,59 %.

Weiterhin habe ich nun die

Einwirkung von Phenylhydrazin auf obige Bromverbindung

studiert.

Die erste Behandlung des Bromkörpers mit Phenylhydrazin erfolgte so, dass ich in 10 g Phenylhydrazin 2 g des Bromproduktes eintrug. Ohne irgendwelche Wärmezufuhr trat nach kurzem Stehen eine heftige

Reaktion ein unter Entweichung eines farb- und geruchlosen Gases, welches sich bei späterer Untersuchung als Stickstoff erwies. Nun erwärmte ich das in einem mit kleinem, eingeschliffenen Kühler versehenen Kölbchen sich befindliche Gemenge nur ganz schwach. Es destillierte eine kleine Menge Benzol über. Plötzlich stieg das Thermometer, ohne dass die geringe, äussere Erwärmung Schuld daran haben konnte, rapide. Reichliche Mengen von Ammoniaknebeln traten aus, und ohne dass ich nun weiter von aussen erwärmte, destillierte bei dem Siedepunkte des Anilins eine Flüssigkeit über. Diese unterwarf ich einer zweiten Destillation, woselbst bis auf Geringes fast Alles bei 182° konstant überging, also beim genauen Siedepunkte des Anilins. Mit dieser Flüssigkeit, die ich nach Geruch, Siedepunkt, Entstehung wohl für Anilin halten konnte, wurden trotzdem zur genauen Charakterisierung noch folgende Reaktionen vorgenommen, die mir sicher bewiesen, dass Anilin vorlag.

1. Beissenhirtz Reaktion auf Anilin mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat.
2. Duflos' Reaktion mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd.
3. Hofmann's Reaktion mit rauchender Salpetersäure.
4. Runge's Reaktion in Rosentiehl's Modifikation mit Chlorkalklösung.

Im Kolbenrückstand liessen sich Chlor und Brom nachweisen, doch wurde der Kolbeninhalt nicht weiter verarbeitet, da ich die Überzeugung hatte, dass die Zersetzung zu weit fortgeschritten war. Um den Nachweis zu erbringen, dass auch Benzol bei dieser Reaktion mitgebildet wird, nahm ich denselben Versuch noch einmal vor, aber mit frisch destilliertem Phenylhydrazin: Ich fing diesmal alles sich entwickelnde Gas in einer Röhre über Wasser auf. Das Benzol hatte sich hierbei in Form farbloser Tropfen an der Glaswand angesetzt. Nachdem

alles Wasser herausgedrängt, schüttelte ich die Röhre mit etwas konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure tüchtig aus. Nach kurzem Stehen machte sich ein deutlicher Geruch nach Nitrobenzol bemerkbar.

Um nun die Heftigkeit der Reaktion abzuschwächen, liess ich die Einwirkung des Phenyhydrazins auf die Bromverbindung in verdünnter Lösung vor sich gehen. Nach verschiedenen Proben kann ich folgenden Weg angeben, der es sicher ermöglicht, immer wieder ein gleiches reines Endprodukt vom Schmelzpunkt 112°—113° zu erhalten. Man löst 5 g obigen Bromproduktes, eventl. unter Erwärmen, in 50 g Benzol, fügt dann 25 g Phenylhydrazin hinzu, nachdem man, wenn nötig, vorher die Benzollösung abgekühlt hat. Nun lässt man ruhig stehen. Nach einer halben Stunde zeigt sich die Reaktion durch Auftreten kleiner Gasbläschen an. Die Entwicklung wird dann immer stärker und muss der Kolben durch Einstellen in Wasser gekühlt werden. So habe ich denn bei obigen Mengenverhältnissen ca. 800 ccm Stickstoff aufgefangen. Die Gasentwicklung geht vor sich unter Trübung des Kolbeninhalts und Ausscheidung von Krystallen von Phenylhydrazinbromhydrat $C_6H_5 . NH . NH_2 . HBr$. Es sind dies glänzende Krystalle, die, wenn auch etwas schwer, in Wasser löslich sind. Das Reaktionsgemenge liess ich nun über Nacht stehen und saugte dann das Bromsalz ab. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Benzol befreit. Nunmehr giesst man in mit Essigsäure verdünntes Wasser. Das überschüssige Phenylhydrazin löst sich darin auf, und es erfolgt Abscheidung eines amorphen, braunen, festen Körpers, der auch in heissem Wasser unlöslich ist. Hat man nicht alles Benzol verjagt, so scheidet sich genannter Körper nicht fest aus, und habe ich in solchen Fällen längere Zeit Wasserdampf durch das Ganze geleitet, wobei dann allmählich die erwünschte Verbindung fest wurde und zu Boden sank. Das braune,

feste Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst, mit trockner Tierkohle versetzt, drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol erhielt ich rein weisse, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 112°—113°.

Analysen:

Chlor- und Brombestimmung:

0,2120 g Substanz gaben 0,2800 g Ag Cl + Ag Br. Gewichtsverlust nach dem Chlorieren = 0,02615 g.

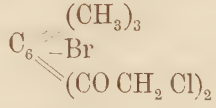
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1332 g Substanz ergaben 0,2156 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

Berechnet: für $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br$.	Gefunden:
Br = 22,72 %	22,18 %
Cl = 20,17 %	19,78 %
C = 44,31 %	44,14 %
H = 3,39 %.	3,72 %.

Es war demnach das

Di-Chloracetyl-Brom-Mesitylen



entstanden. Das Phenylhydrazin hatte bromentziehend gewirkt, denn letztgenannte Verbindung enthält 4 Atome Brom im Molekül weniger.

Denselben Körper hätte ich nun auch erhalten müssen, wenn ich Monobrom-Mesitylen mit Chloracetylchlorid behandelte. Hieraus hätte ich weiter durch Bromierung wieder das Pentabromprodukt erhalten müssen.

Das zu diesem Versuche nötige Monobrom-Mesitylen wurde dargestellt nach den Vorschriften der Litteratur.[1] Es wurde dann genau so, wie bei Herstellung von Dichloracetyl-Mesitylen angegeben, mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt. Zu meiner Überraschung erhielt ich aber eine bei 116°—118° schmelzende Verbindung. Liess ich dann auf letztere überschüssiges Brom einwirken, so erhielt ich wieder ein bei 150° schmelzendes Produkt. Die nun vorgenommenen Halogenbestimmungen ergaben ein Resultat, das mich zu der Annahme berechtigte, dass während der Einwirkung des Aluminiumchlorides das Brom aus dem Kern entfernt sein muss. Es ist ja allerdings eine bekannte Thatsache, dass im Kern halogenisierte Kohlenwasserstoffe bei der Friedel-Crafts'schen Synthese nicht immer glatt reagieren. Berechnete ich die bei der Analyse gefundene Halogensilbermenge nur auf Chlor, so stimmte der Prozentgehalt fast mit dem des Dichloracetyl-Mesitylens überein. Denn wenn man den geringen Gewichtsverlust, beim Chlorieren erhalten, wirklich auf Brom berechnet, so ergiebt sich nicht 1 % Brom, man kann letzteres also wohl mehr als verunreinigende Beimengung betrachten.

Bei der Halogenbestimmung lieferten 0,1852 g = 0,1875 g Halogensilber. Ein Gewichtsverlust beim Chlorieren konnte konstatiert werden, er betrug 0,00504 g.

Berechnet:	Gefunden:
auf $C_{13} H_{14} O_2 Cl_2$	
Cl = 26,01 %	24,97 %

Den Pentabromkörper habe ich auch der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ausgesetzt, indem er drei Stunden damit gekocht wurde. Bald zeigte sich eine immer stärker werdende Rötung der Flüssigkeit, und

[1] Annal. 147,6; Ber. 19,212.

alles ging in Lösung. Auf Wasserzusatz schied sich nichts aus, jedoch fiel beim Ansäuern mit einer Mineralsäure ein schwach gelbgefärbtes, amorphes Produkt aus. Dasselbe wurde abgesaugt und getrocknet, war in allen Lösungsmitteln fast leicht löslich, jedoch war es mir unmöglich, aus einem die Verbindung krystallisiert zu erhalten. Das gelbe Pulver war in wässrigen Alkalien leicht und mit rotbrauner Farbe löslich. Der Körper war noch halogenhaltig und schmolz unter Zersetzung bei 70°.

Einwirkung von Acetyl- und Chloracetylchlorid auf Mono- und Diacetyl-Mesitylen und Monochloracetyl- und Di-Chloracetyl-Mesitylen.

Schon in dem einführenden Teile habe ich die Ergebnisse dieser Untersuchungen erwähnt, so dass ich mich an dieser Stelle darauf beschränken kann, die Art und den Gang der diesbezüglichen Versuche kurz anzugeben.

Die Herstellung der Triketone habe ich erst am Ende dieses Abschnittes eingehender behandelt, da sich an dieselben noch eine Reihe weiterer Versuche anschliessen soll.

Zu obigen Versuchen hatte ich mir erst folgende Präparate darzustellen: das Aceto-Mesitylen, das Biacetyl-Mesitylen und das Monochloracetyl-Mesitylen. Die Darstellung dieser Ketone erfolgte genau nach den einschlägigen Litteraturangaben.

Versuche:

a. Zur Einführung einer Acetylgruppe in Biacetyl-Mesitylen.

Mittelst Acetylbromid wurde dieser Versuch angestellt, aber stets erhielt ich das Ausgangsmaterial wieder. Selbst bei starkem Überschuss des Säurebromides und des fast Zehnfachen an Aluminiumchlorid, trotz dreistündigem Kochen am Rückflusskühler konnte nie eine Einwirkung konstatiert werden.

b. Zur Einführung einer Chloracetylgruppe in Biacetyl-Mesitylen.

Auf 10 g Biacetyl-Mesitylen nahm ich 6 g Chloracetylchlorid (5,52 berechnet) und 10 g Aluminiumchlorid. Es liess sich keine Einwirkung nachweisen. Nun wurde mit Überschuss von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid gearbeitet und längere Zeit, zwei Stunden, am Rückflusskühler gekocht. Es resultierte ein flüssiges Produkt. Letzteres wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 22 mm ging bei 130° ein festwerdendes Öl über, das sich als Monochloressigsäure erkennen liess. Bei weiterer Destillation ging bei 17 mm bei 170°—175° eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die beim Reiben nach einiger Zeit erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den Schmelzpunkt des Biacetyl-Mesitylens.

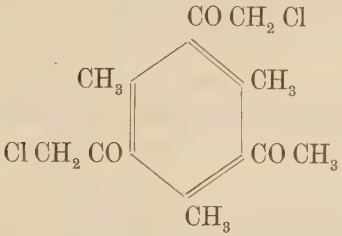
c. Zur Einführung einer Chloracetylgruppe in Dichloracetyl-Mesitylen.

Das Dichloracetyl-Mesitylen wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und vorerst ein Mal mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in molekularen Mengen behandelt. Bei diesem Versuch sowohl wie auch bei allen folgenden, gewann ich das angewandte Diketon fast quantitativ zurück. Der eben angegebene Versuch wurde ohne Wärmezufuhr durchgeführt; er wurde wiederholt mit überschüssigem Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid unter Anwendung von Wasserbadtemperatur im offenen Kolben. Zum Schluss nahm ich nun auch noch Nitrobenzol als Verdünnungsmittel und erhitzte solange im Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung völlig aufgehört hatte. Aber auch hier war kein positiver Erfolg erzielt worden.

Hier seien noch zwei Versuche erwähnt, die ich anstellte, um zu sehen, wie Chloracetylchlorid auf Mesitylen einwirkt im geschlossenen Rohre. Ein Mal erwärmte ich zwölf Stunden auf 150°, ein weiteres Mal

zwölf Stunden auf 200°. Die Röhreninhalte wurden mit Wasser durchgeschüttelt, mit Äther extrahiert und der Rückstand destilliert. Es liess sich aber nur Mesitylen und Monochloressigsäure nachweisen nach Siedepunkt und Schmelzpunkt.

Darstellung von Di-Chloracetyl-Acetylmesitylen.



Wie aus Nachfolgendem zu ersehen ist, gelang es wohl, in Aceto-Mesitylen noch zwei Chloracetylgruppen einzuführen, umgekehrt aber nicht, in Dichloracetyl-Mesitylen eine Acetylgruppe einzufügen. Die Versuchsanordnung war folgende: 9 g frisch destilliertes Acetomesitylen und ebensoviel Chloracetylchlorid vermischte ich mit 80 g Schwefelkohlenstoff und gab hierzu, wenn möglich im direkten Sonnenlicht, in kleinen Portionen 27 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Nach dreistündigem Stehen wurde die Masse noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Schwefelkohlenstoff verdunstet und die braune, zähflüssige Masse in Eiswasser eingetragen. Aus Alkohol dreimal umkrystallisiert, erhielt ich das Triketon in weissen, derben Krystallen, die bei 130° schmelzen.

Analysen:

Chlorbestimmung:

I. 0,1598 g Substanz gaben 0,1480 g Ag Cl
II. 0,1242 g „ „ 0,1149 g „

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3052 g Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6444 g CO_2 und 0,1490 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$	I.	II.
C = 57,14 %	57,59 %	
H = 5,08 %	5,42 %	
Cl = 22,54 %.	22,89 %	22,86 %.

Dieser Versuch wurde auch auf das symm. Thriäthylbenzol ausgedehnt und führte ebenfalls zu einem neuen Triketon. Beim Umkrystallisieren stiess ich auf einige Schwierigkeiten, da die Krystalle leicht zum Überschmelzen neigen. Um zu diesem neuen Triketon zu gelangen, musste ich mir erst das Aceto-1, 3, 5-Triäthylbenzol darstellen. Seine Bereitungsweise ist die folgende:

Das Aceto-1, 3, 5-Triäthylbenzol.

Nach meinen Orientierungen ist diese Verbindung bislang noch nicht hergestellt worden, sondern nur eine Biacetylverbindung.[1] Genau wie bei der Darstellung des Acetomesitylens arbeitete ich mit folgenden Mengenverhältnissen:

15 g symm. Triäthylbenzol,
38—40 g Acetylchlorid,
ca. 100 g Schwefelkohlenstoff.

Diese Ingredienzien liess ich, nach der Verley'schen Vorschrift, dies Mal im direkten Sonnenlicht unter Einfluss von 15 g feingepulvertem Aluminiumchlorid aufeinander einwirken. Auch hier blieb das Gemenge, vor Feuchtigkeit geschützt, über Nacht stehen. Der Schwefelkohlenstoff wurde ohne äussere Wärmezufuhr verjagt, indem ich einen kräftigen Luftstrom darauf blies. Dann folgte die Zersetzung mit Eiswasser, die nicht sehr stürmisch verlief, Ausätherung, Trocknen der ätherischen Lösung

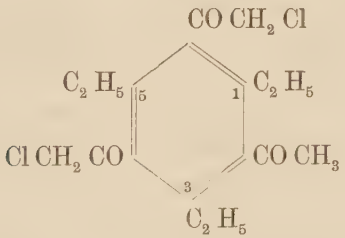
[1] Ber. 29, 2567.

und endlich Verdunstung des Äthers. Nun wurde der hinterbliebene Rückstand im Vakuum destilliert. Ich erhielt so ein fast reinweisses Produkt mit nur ganz schwachem Stich ins Gelbliche. Der Siedepunkt lag bei 20 mm Druck zwischen 148° und 150°. Das Keton riecht nicht stechend, wohl aber hat es einen unangenehmen, pilzartigen Geruch. Das spezifische Gewicht beträgt 0,95956 bei 20°.

Die Elementaranalyse ergab, dass das erwünschte Keton vorlag. 0,1808 g Substanz lieferten 0,5362 g CO_2 und 0,1571 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{20}O$	
C = 80,78 %	80,88 %
H = 9,80 %.	9,65 %.

Di-Chloracetyl-Acetyl-1, 3, 5-Triäthylbenzol.



Mit den bei Darstellung des Dichloracetylacetyl-Mesitylens angegebenen Mengenverhältnissen nahm ich die gleichen Operationen vor wie bei dem erstgenannten Triketon. Möglichst im direkten Sonnenlicht trug ich die das dreifache an Gewicht des in Arbeit genommenen Aceto-1, 3, 5-Triäthylbenzols betragende Menge feingepulverten Aluminiumchlorids in das mit nicht zu viel Schwefelkohlenstoff verdünnte Gemenge des Kohlenwasserstoffs und Chloracetylchlorids ein. Wie angedeutet, betrug die Menge des Säurechlorids ebensoviel wie die

des angewandten Ketons. Nach einstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade beobachtete ich hier die bekannte, scharfe Trennung in zwei Schichten, von denen die untere, die Aluminiumchlorid - Doppelverbindung enthaltende, rotbraun gefärbt war. Die Zersetzung letztgenannter Aluminiumverbindung war eine sehr heftige, deshalb arbeitete ich mit viel Eis und sehr vorsichtig. Es gelang mir nicht, das abgesaugte, trockene Rohprodukt aus Alkohol umzukrystallisieren. Daher löste ich es in wasserfreiem Äther und kochte die Lösung mit guter, staubtrockner Tierkohle ungefähr sechs Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Filtrieren erhielt ich eine schwach gelbgefärbte Lösung. Diese überliess ich der freiwilligen Verdunstung. Es hinterblieb ein dickes Öl. Etwas hiervon auf ein Uhrglas gebracht, wurde beim anhaltenden Reiben mit einem Glasstabe fest. Von diesem Festgewordenen nahm ich etwas weg und impfte es in das obige Öl, welches dann ebenfalls im Laufe mehrerer Stunden erstarrte zu derben, durchsichtigen Krystallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigen sie den Schmelzpunkt bei 65°, während der des Dichloracetyl - 1, 3, 5 - Triäthylbenzols bei 72° liegt. Auch hier in der Differenz der beiden Schmelzpunkte zeigt sich eine Analogie mit dem entsprechenden Triketon des Mesitylens.

Die vorgenommenen Analysen lieferten folgende Werte:

Chlorbestimmung:

0,1871 g Substanz lieferten 0,1524 g Ag Cl.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,0700 g Substanz ergaben 0,1544 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

Berechnet: für $C_{18}H_{22}O_3Cl_2$	Gefunden:
Cl = 19,89 %	20,13 %
C = 60,54 %	60,16 %
H = 6,16 %.	6,51 %.

Isobutyro-Mesitylen.

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\ CO\,CH\,(CH_3)_2.\end{cases}$$

Dieses Keton wurde genau so wie das Aceto-Mesitylen dargestellt. Auffällig war hier der Umstand, dass die Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung schwieriger sich vollzog, als ich es sonst gewohnt war zu beobachten. Bedeutend mehr rohe Salzsäure musste ich zusetzen, um zum Ziele zu gelangen. Der Siedepunkt lag zwischen 137° und 140° bei 12 mm. Das spezifische Gewicht betrug 0,9391 bei 20°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2370 g Substanz gaben 0,7104 g CO_2 und 0,1951 g H_2O.

Berechnet: für $C_{13}H_{18}O$	Gefunden:
C = 82,10 %	81,74 %
H = 9,47 %.	9,14 %.

Einwirkung von α-Brombutyrylbromid auf Isobutyro-Mesitylen.

Durch Einwirkung dieser Substanzen auf einander ist es mir nicht gelungen, weder ein Di- noch ein Friketon zu erhalten. Die mit Wasser zersetzte Reaktionsmasse im Vakuum destilliert ergab bis 150° bei 15 mm viel roten Vorlauf; auch eine ziemlich starke Entweichung von Bromwasserstoffdämpfen konnte ich beobachten.

Die Brombestimmung von einer Fraktion von 165° bis 175° ergab einen bedeutenden Verlust an Brom.

0,4864 g Substanz lieferten 0,0235 g Ag Br, was einem Prozentgehalt von 2,05 % Br entsprach. Nicht ganz so viel Brom verlor ich bei folgendem Versuche:

Einwirkung von α-Brombutyrylbromid und Aluminiumchlorid auf Aceto-Mesitylen.

Das Reaktionsprodukt wurde einer zweimaligen Destillation im Vakuum unterworfen. Auch hier beobachtete ich beim ersten Male sehr viel und intensiv rot gefärbten Vorlauf. Die Fraktion von 170°—200° wurde nochmals destilliert bei 15 mm Druck; es wurden zwei Fraktionen aufgefangen: 175°—185° und 190°—120°. Letztere zeichnete sich vor den früheren Fraktionen durch grössere spezifische Schwere aus.

0,4928 g Substanz lieferten 0,1670 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6 \begin{cases} (CH_3)_3 \\ CO\,CH_3 \\ (CO\,CH\,Br\,CH_2\,CH_3)_2 \end{cases}$	
$C_{19}\,H_{24}\,O_3\,Br_2$	
Br = 34,7 %	14,43 %

Versuch zur Darstellung eines Dibrombutyryl-Mesitylens.

Dieses Diketon sowohl wie das Dibrompropionyl-Mesitylen habe ich darzustellen versucht, um orientiert zu sein, ob die Länge bezw. Verzweigung der Kohlenstoffkette der betreffenden Säurebromide der Grund ist für das Nichtgelingen. Ob Brom die Zersetzung begünstigt, habe ich später untersucht, indem ich zu obigen Versuchen auch ein Mal Bromacetylbromid verwandte. Die Darstellung erfolgte genau, wie bei der Bereitung des Dichloracetyl-Mesitylens angegeben. Der mehrmaligen Fraktionierung im Vakuum unterworfen, isolierte ich eine Fraktion, die zwischen 171° und 176° überging bei 23 mm Druck; sie war klar und von goldgelber Farbe. Die damit vorgenommene Brombestimmung ergab wieder einen Verlust an Brom. Wäre eine Brombutyrylgruppe an das Mesitylen gegangen, so hätte die Verbindung ca. 29 %

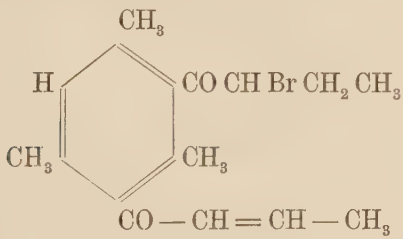
Brom enthalten, bei Einführung zwei solcher Gruppen, wie ich doch beabsichtigte, sogar 38,27 %. Meine Analyse ergab aber folgendes: 0,4765 g Substanz lieferten 0,2300 g Ag Br, entsprechend einem Gehalte von nur 20,3 % Brom. Nun habe ich obige Fraktion nochmals destilliert. Aufgefangen habe ich nur das bei 175°—176° Übergehende; es sah etwas heller aus als obiges Destillat. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Brombestimmung:

0,3986 g Substanz lieferten 0,1911 g Ag Br.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1870 g Substanz ergaben 0,4300 g CO_2 und 0,0955 g H_2O. Zieht man die hieraus gefundenen Werte in Betracht, so kann man die Bildung folgender Verbindung annehmen:



$= C_{17} H_{21} O_2 Br$

Berechnet: für $C_{17} H_{21} O_2 Br$	Gefunden:
Br = 23,73 %	20,40 %
C = 60,53 %	62,71 %
H = 6,23 %.	5,67 %.

Man sieht hieraus eine ziemliche Annäherung der einzelnen Werte. Noch wahrscheinlicher wird diese Annahme, wenn man obiges Destillat mit überschüssigem Brom behandelt. Ich habe letzteres vorgenommen genau so wie beim Dichloracetyl-Mesitylen. Der Verlauf der Reaktion war ebenso wie dort, auch hier heftiges Ausstossen von Bromwasserstoffdämpfen, namentlich beim Schütteln. Beim Eingiessen des flüssig bleibenden Reaktions-

produktes in verdünnte, wässrige Kalilauge schied sich dasselbe erst als dickes Öl aus, aber nach zwölf- bis zwanzigstündigem Stehen war es ein fester, sehr derber Klumpen geworden. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich ein schön aussehendes Produkt in schwach gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 85° lag. Die Verbindung schmolz klar und scharf. Krystallisiert man aus recht verdünnten Lösungen um und lässt lange stehen, so kann man bis 3 cm lange, in Büschel vereinigte Nadeln erzielen. Die Brombestimmung ergab einen Gehalt von 61,40 % Br, denn 0,2415 g Substanz lieferten 0,3485 g Ag Br. Dieser Bromgehalt stimmt auf eine Verbindung folgender Zusammensetzung:

$$C_{17} H_{17} O_2 Br_5 = \text{berechnet} = 61{,}25\ \% \text{ Brom.}$$

Die Erörterungen über die Art der Konstitution habe ich in der Einleitung genügend erläutert.

Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf Aceto-Mesitylen.

Der Gang der Operation war genau derselbe wie bereits angegeben. Es wurde zweimal im luftverdünnten Raume fraktioniert; bei der zweiten Destillation teilte ich folgende Fraktionen:

I. bis 170° II. 196° III. 196°—200°.

Letztere Flüssigkeit ist dückflüssiger wie die entsprechende Fraktion beim Butyrylbromid. Auch bei dieser letzten Fraktion zeigte sich noch eine starke Entwicklung saurer Bromwasserstoffdämpfe. Diese Fraktion, d. h. einen Teil davon habe ich versucht, ein Mal unter gewöhnlichem Drucke zu destillieren; hierbei trat eine ganz bedeutende Ausstossung von Halogenwasserstoff auf, und liess sich eine zum Teil ohne Zersetzung verlaufende Destillation feststellen durch ziemliche Übereinstimmung der Bromgehalte. Obige III. Fraktion wurde analysiert.

Brombestimmung:

0,3017 g Substanz lieferten 0,0779 g AgBr entsprechend einem Prozentgehalte von 10,95 % Brom gegen erforderliche 36,99 % Brom.

Aus Vorstehendem geht zur Genüge hervor, dass das Brom nur locker gebunden in den angeführten Verbindungen sich vorfindet, darum habe ich auch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf eine der Fraktionen untersucht. Es wäre immerhin möglich, dass hier ähnliche Verbindungen entstehen könnten, wie Knoevenagel sie dargestellt.[1]

Ich erhitzte obige dritte Fraktion mit alkoholischem Kali ungefähr vier Stunden lang am Rückflusskühler. Dann schüttelte ich das Reaktionsgemenge in eine Porzellanschale und verdampfte den Alkohol auf dem Wasserbade. Dann wurde mit Wasser versetzt und auszuäthern versucht. Letzteres gelang mir erst und verhältnismässig leicht, nachdem ich das Ganze mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert hatte. Die Ätherlösung wurde drei bis vier Mal tüchtig mit Wasser durchgeschüttelt zwecks Entziehung anorganischer Kaliumsalze. Der Rückstand der ätherischen Lösung erwies sich halogenfrei. Dieser wurde nun im Vakuum fraktioniert bei 20 mm Druck. Zwischen 220° und 240° wurde aufgefangen. Es war ein goldgelbes, fast nicht mehr fliessendes Öl, bei längerem Stehen etwas nachdunkelnd.

0,2240 g Substanz ergaben 0,4290 g CO_2 und 0,0996 g H_2O, entsprechend 52,23 % C und 4,94 % H.

In wässrigen Alkalien war ein Teil dieses Öles mit rotbrauner Farbe löslich, ein Teil blieb ungelöst; filtrierte ich nun vorsichtig ab und säuerte die klare alkalische Lösung schwach mit verdünnter Mineralsäure an, so trübte sich die ganze Lösung unter Entfärbung und nach einigem Stehen schied sich in fast weissen

[1] s. Einleitung.

Flocken ein Körper aus. Es hat augenscheinlich, das Kalihydrat hier wieder carboxylierend gewirkt. Einen einheitlichen Körper zu isolieren, war mir nicht möglich.

Versuch zur Darstellung eines Dibrompropionyl-Mesitylens.

Hier waren meine Versuche ebenfalls von keinem positiven Erfolge, ich konnte nichts Einheitliches gewinnen. Bromwasserstoffabspaltung zeigte sich auch hier bis zu den letzten Fraktionen. Kein konstanter Siedepunkt war festzustellen. Bis 174°, im luftverdünnten Raume, erhielt ich eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit. Eine erste Fraktion von 175°—220° destillierte ich noch einmal bei 20 mm Druck und fing auf: I. 175°—189°; II. 190°—210°; III. 210°—220°. Letzteres Destillat war bedeutend zähflüssiger als die ersten Beiden.

Einwirkung von Bromacetylbromid auf Aceto-Mesitylen.

Zum Schluss habe ich noch mit Bromacetylbromid operiert, um zu sehen, ob das Brom hier hindernd wirkt, obwohl doch das Chlor an seiner Stelle die Bildung eines Triketons ermöglichte. Doch auch hier machte ich alle dieselben Beobachtungen wie bei obigen Versuchen. Destilliert wurde natürlich auch im Vakuum bei 20 mm Druck. Schon bei 130° erfolgte heftige Abspaltung von Bromwasserstoff, bis 165° trat der bekannte, intensiv rote Vorlauf wieder auf. Von 166° bis 205° trat viel Kohleausscheidung und eine so heftige Bromwasserstoffentwicklung ein, dass Schwankungen im Manometer eintraten. Dieses Destillat habe ich noch in drei Fraktionen zerlegt: I. 180°—193°; II. 195°—203°; III. bis 225° und hier immer noch wieder Bromwasserstoff

abspaltung beobachtet. Das Produkt 195°—203° wurde analysiert. Es war wieder ein bedeutender Bromverlust zu konstatieren.

0,4586 g Substanz lieferten 0,1226 g Ag Br entsprechend 11,37 % Brom; hätte sich das Triketon gebildet, so hätten 39,6 % Brom darin sein müssen. Während sich hier ein Triketon nicht bildete, habe ich ein Diketon der Formel $C_6 H (CH_3)_3 (CO CH_2 Br)_2$ erhalten, welches schon früher beschrieben wurde. Als Eigenschaft des obigen Destillats will ich noch erwähnen, dass es, auf die Haut gebracht, namentlich wenn feucht, ein anhaltendes, heftiges Brennen verursacht.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab: 0,2510 g Substanz lieferten 0,6300 g CO_2 und 0,1554 g H_2O, entsprechend 68,4 % C und 6,8 % H.

Auch mit dem entsprechenden Chlorid der Phenylessigsäure habe ich dieselben Versuche angestellt, doch mit demselben Ergebnis. Den einzigen einheitlichen Körper, den ich hierbei isolieren konnte, schon bei einmaligem Fraktionieren im Vakuum, war die Phenylessigsäure; sie wurde umkrystallisiert und der Schmelzpunkt der schön glänzenden, leichten Blättchen bei 76° festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Fr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Privatdozenten Dr. Fr. Kunckell für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.